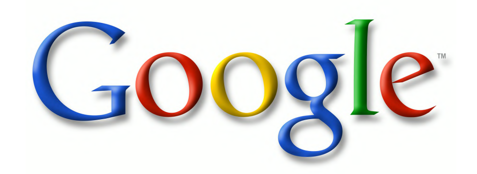





SEAL OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA
LET THERE BE LIGHT
1868



ANNALEN
DER
CHEMIE
UND
PHARMACIE.

HERAUSGEGEBEN
VON

FRIEDRICH WÖHLER, JUSTUS LIEBIG
UND HERMANN KOPP.

BAND CXIII.

(MIT EINER FIGURENTAFEL.)

LEIPZIG UND HEIDELBERG.
C. F. WINTER'SCHE VERLAGSHANDLUNG.
1860.

ANNALEN

DER

CHEMIE

UND

PHARMACIE.

HERAUSGEGEBEN

VON

FRIEDRICH WÖHLER, JUSTUS LIEBIG

UND HERMANN KOPP.

NEUE REIHE. BAND XXXVII.

(MIT EINER FIGURENTAFEL.)

LEIPZIG UND HEIDELBERG.

C. F. WINTER'SCHE VERLAGSHANDLUNG.

1860.

Inhaltsanzeige des CXIII. Bandes.

Erstes Heft.

Zweites Heft.

Drittes Heft.

Seite

ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

CXIII. Bandes erstes Heft.

Ueber die Bildung von Weinsäure aus Milchzucker und Gummi;

von *Justus von Liebig.*

Wenn man einen Gewichtstheil Milchzucker in $2^1/_2$ Salpetersäure von 1,32 spec. Gewicht und $2^1/_2$ Wasser gelinde erwärmt, so entsteht nach dessen Auflösung sehr bald eine lebhafte Entwickelung von Kohlensäure und Zersetzungsproducten der Salpetersäure, und es scheidet sich nach und nach bei fortgesetztem Erwärmen ein dicker weifser Brei von Schleimsäure ab.

Verdünnt man die abgeschiedene Masse mit ihrem gleichen Volum Wasser und filtrirt die gebildete Schleimsäure ab, so erhält man aus der ablaufenden Flüssigkeit, wenn sie mit dem vierten Theil der bereits verwendeten Salpetersäure versetzt und in schwachem Sieden erhalten wird, bei einiger Concentration eine neue Portion von Schleimsäure, deren ganze Menge bei Anwendung der verschiedensten Verhältnisse von Salpetersäure und Wasser in der Regel 33 pC. von dem Gewicht des Milchzuckers nicht überstieg.

Die bei weitem gröfste Menge Milchzucker mufste demnach in der Form von gasförmigen Oxydationsproducten ent-

wichen oder in der salpetersauren Mutterlauge enthalten sein, aus der sich die Schleimsäure abgesetzt hatte.

Diese Flüssigkeit hat eine gelbliche Farbe; wenn sie durch Abdampfen concentrirt wird, so bleibt ein saurer dicker Syrup, welcher häufig noch unter 100° anfängt braun und zuletzt unter Aufblähen schwarz zu werden.

Wenn man die Mutterlauge und das Waschwasser der ausgeschiedenen Schleimsäure ins Sieden bringt, und die siedende Flüssigkeit durch Erneuerung des verdampften Wassers verdünnt erhält, so bemerkt man eine lange dauernde Entwickelung eines farblosen Gases, welches aus Kohlensäure gemengt mit sehr wenig Stickoxydgas besteht; es färbt sich die Flüssigkeit, so verdünnt sie auch ist, nach einiger Zeit dunkelbraun, und es hängt dieser Uebergang der gelben Farbe in Braun oder Schwarz offenbar mit der Zerstörung der vorhandenen Salpetersäure zusammen, denn es findet derselbe in einem gewissen Zeitpunkte plötzlich statt und kann durch Zusatz von Salpetersäure aufgehoben und verhütet werden.

Uebersättigt man die Mutterlauge der Schleimsäure und das damit vereinigte Waschwasser vor dem weiteren Sieden mit Kalilauge, so färbt sich die Mischung ebenfalls braun. Wenn die nämliche Flüssigkeit im verdünnten Zustande bei fortdauerndem Zusatz von kleinen Mengen Salpetersäure im Sieden erhalten wird, so nimmt die dunkle Färbung durch Uebersättigung mit Kalilauge fortwährend ab, bis sie nach 18- bis 24stündigem Sieden kaum mehr bemerklich ist.

In diesem Zeitpunkte enthält die Flüssigkeit eine reichliche Menge Weinsäure.

Concentrirt man die Flüssigkeit in gelinder Wärme, theilt sie in zwei Theile, sättigt einen Theil davon mit Kali, giefst den andern hinzu und läfst über Nacht stehen, so krystallisirt Weinstein in harten körnigen Krystallen, oft in Krusten heraus.

Zuweilen sind den Weinsteinkrystallen feine, mehr flockige nadelförmige Krystalle beigemengt, allein da diese weit löslicher sind, so sind sie leicht davon zu trennen, wenn man den auf einem Filter gesammelten und ausgewaschenen Absatz in so wenig als möglich siedendem Wasser löst und rasch erkaltet; in diesem Fall scheidet sich der Weinstein in glänzenden krystallinischen Körnern ab, die man, wenn sie sich nicht weiter vermehren, von der Flüssigkeit abfiltrirt, aus der sich nachher bei längerem Stehen die feinen nadelförmigen Krystalle, welche saures zuckersaures Kali sind, absetzen.

In zwei Analysen gab der erhaltene Weinstein *):

			berechnet $C_8H_5KO_{12}$
Kali	24,5	24,3	25,06
Weinsäure	75,5	75,7	74,94
	100,0	100,0	100,00

Durch Fällung des neutralen Kalisalzes mit salpetersaurem Silberoxyd erhält man einen pulverigen weifsen Niederschlag, der sich am Lichte leicht schwärzt. Beim Glühen hinterliefs der trockne Niederschlag 59 pC. metallisches Silber und lieferte in zwei Verbrennungen:

			die Formel $C_8H_4Ag_2O_{12}$ giebt
Kohlenstoff	13,21	13,22	13,19
Wasserstoff	1,16	1,21	1,10
Sauerstoff	26,62	26,57	26,37
Silber	59,00	59,00	59,34.

Neutralisirt man das saure Kalisalz mit Natron, so erhält man beim langsamen Verdampfen sehr schöne ausgebildete

---

*) Analysen von Fink:
0,429 Grm. Salz gaben 0,546 Platinchloridkalium.
0,481 " " 0,217 Salpeter.

Krystalle von dem seiner Form nach so characteristischen Seignettesalz.

Ich habe zuletzt durch Digestion des sauren Kalisalzes mit Antimonoxyd wohlausgebildete Krystalle von Brechweinstein erhalten.

Nach allem diesem kann kein Zweifel bestehen über die Erzeugung der Weinsäure durch Oxydation des Milchzuckers; man erhält diese Säure ebenfalls aus Gummi, wenn dieses auf dieselbe Weise wie der Milchzucker mit Salpetersäure behandelt wird.

Bei diesen Darstellungen, zu welchen ich mich der gewöhnlichen, salzsäurehaltigen Salpetersäure bediente, entwickelte sich während der Dauer der Einwirkung ein flüchtiger stechender, die Augen sehr stark reizender Körper, der sich bei Anwendung eines geschlossenen Kühlapparates im Wasser auffangen liefs; das Destillat besafs eine saure Reaction, die sich durch Rectification über etwas Bleioxydhydrat hinwegnehmen liefs, ohne dafs das Rectificat den ursprünglich stechenden Geruch verloren hatte. Beim längeren Stehen verschwand er indessen vollkommen und machte einem Geruch nach Blausäure Platz, die neben Salzsäure in reichlicher Menge zugegen war, und sich durch die Eisen- und Silberreaction unzweideutig nachweisen liefs. Bei der Einwirkung chlorhaltiger Salpetersäure auf Milchzucker entsteht offenbar eine Cyanverbindung, die ich übrigens nicht näher untersucht habe.

Durch die Wirkung der Salpetersäure auf den Milchzucker wird aufser der Schleimsäure und Weinsäure noch Zuckersäure und Oxalsäure gebildet; die Zuckersäure ist in gröfster Menge in der Flüssigkeit unmittelbar nach der Abscheidung der Schleimsäure enthalten. In dem eben beschriebenen Verfahren zur Darstellung der Weinsäure wird sie während des lange dauernden Siedens durch die zugesetzte Salpetersäure

zerstört, und in eben dem Grade, als sie abnimmt, vermehrt sich die Weinsäure in dem Rückstande. Wenn man demnach die Zuckersäure, oder das saure Kali- oder Ammoniaksalz derselben darstellen will, so vereinigt man das Waschwasser der abgeschiedenen Schleimsäure mit der Mutterlauge derselben, dampft in sehr gelinder Wärme bis auf etwa ein Drittel ab, neutralisirt die eine Hälfte mit Kalilauge oder Ammoniak, giefst die andere Hälfte zu dem neutralisirten Theile und läfst mehrere Tage stehen. Die Abscheidung des sauren Kali- oder Ammoniaksalzes geht langsam von statten und ist oft nach acht Tagen nicht beendigt; häufig gesteht die Flüssigkeit zu einem Brei von Krystallen. Wenn sich eine gehörige Portion dieser Salze gebildet hat, wirft man den weifsen weichen Krystallbrei auf ein Filter, wascht mit kleinen Portionen Wasser aus, bis die ablaufende Flüssigkeit wasserhell ist und mit einer verdünnten Chlorcalciumlösung auch bei längerem Stehen keinen Niederschlag von oxalsaurem Kalk mehr giebt. Durch Auflösung der ausgewaschenen Krystalle in siedendem Wasser und langsame Abkühlung erhält man die Salze vollkommen rein.

Das saure zuckersaure Ammoniak *) krystallisirt in kleinen harten, concentrisch gruppirten Prismen, das saure Kalisalz **) in feinen, zu lockeren Rinden vereinigten Nadeln.

---

*) *Ammoniaksalz*, saures (Seecamp):
1,022 Grm. Salz lieferten 1,1625 CO_2 u. 0,519 HO=31,24 pC. C u. 5,64 pC. H.
1,0407 „ „ „ 1,1881 „ „ 0,527 „ =31,13 „ C „ 5,63 „ H.
Die Formel $C_{12}NH_{13}O_{16}$ giebt 31,72 pC. C u. 5,72 H. Durch Bestimmung des Stickstoffes wurden erhalten 6,21 pC. und 6,39 pC. Stickstoff, die Rechnung giebt 6,17 pC.

**) *Kalisalz*, saures zuckersaures (Fink):

	Berechnet nach der Formel $C_{12}H_9KO_{16}$
0,506 Grm. Salz lieferten 0,207 Salpeter = 19,0 pC. KO	19,02 KO.
0,607 „ „ „ 0,247 „ = 18,9 „ KO	

Die Erd- und schweren Metallsalze geben mit neutralem zuckersaurem Kali schwer- oder unlösliche Niederschläge, von welchen das Strontiansalz *) und Silbersalz **) analysirt wurden.

Die Analysen des Kali- und Ammoniaksalzes lassen keinen Zweifel zu, dafs die Säure in diesen Salzen Zuckersäure, d. h. die nämliche Säure ist, welche durch die Einwirkung der Salpetersäure auf Zucker in geringer Menge entsteht und deren Salze von Hefs, Thaulow und Heintz in Beziehung auf ihre Zusammensetzung so genau untersucht worden sind.

Ich kann bei dieser Gelegenheit die Bemerkung nicht unterdrücken, wie sehr es zu beklagen ist, dafs bei der grofsen Mehrheit der Chemiker die Meinung vorherrscht, die chemische Untersuchung einer Säure bestehe im Wesentlichen darin, ihre Verbindung mit den verschiedenen Metalloxyden zu analysiren. Die Zusammensetzung eines Körpers und die seiner Verbindungen mufs in einer chemischen Untersuchung ermittelt werden, allein eine chemische Verbindung besitzt eine Menge Eigenschaften, deren Erforschung allerdings schwieriger als die Analyse, allein auch viel dankbarer ist, weil durch dieselbe das eigentliche Wesen der Verbindung enthüllt wird.

So verhält es sich denn mit der Zuckersäure; das saure Kali- und Ammoniaksalz ausgenommen, bieten die anderen

---

*) *Strontiansalz* (Seecamp). In drei Bestimmungen wurden von 1,656 Grm. Salz erhalten 0,992 schwefelsaurer Strontian = 32,79 pC. SrO. In zwei Verbrennungen 21,71 bis 21,92 pC. C und 3,21 bis 3,4 pC. H. Nach der Formel $C_{12}H_8O_{14}$, 2 Sro + 3 aq. sollte das Strontiansalz liefern 32,1 pC. SrO, 22,0 C und 3,3 H.

**) *Silbersalz* (Seecamp). Dieses Salz gab in der Analyse abweichende Zahlen für den Silbergehalt. Die Fällung des neutralen salpetersauren Silberoxyds mit zuckersauren Alkalien ist unvollkommen; je nach der Temperatur erhält man zusammenklebende oder pulverige Niederschläge; ein harzartiges, nach dem Trocknen hartes Silbersalz gab 53 pC., ein pulveriges 51 pC. Metall.

Salze, im Vergleich mit denen von Säuren ähnlicher Art, eine Menge abweichender Erscheinungen dar, die sich auch auf die Zusammensetzung erstrecken. Ich habe durch Fällung von Chlorbaryum mit neutralem zuckersaurem Kali ein Barytsalz enthalten, welches mehr Baryt enthielt, als dem neutralen Salze entsprach. Ganz besonders auffallend erscheint mir das Verhalten der Bleisalze; es giebt unter diesen nur eins, welches man stets von constanter Zusammensetzung erhalten kann; es wird durch Fällung von saurem zuckersaurem Kali mit überschüssigem essigsaurem Bleioxyd und mehrstündiges Sieden der Mischung erhalten; ausgewaschen und getrocknet stellt es ein weifses, schweres, unzusammenhängendes Pulver dar, welches in drei Analysen von verschiedenen Darstellungen einen Gehalt von 80,3, 79,7, 80,1 pC. Bleioxyd (Fink) zu erkennen gab. Ein Bleisalz von demselben Bleioxydgehalt ist auch von Hefs beschrieben worden. Nach der Analyse von Hefs und meinem Assistenten Seecamp enthält dieses Bleisalz :

	Hefs	Seecamp
Kohlenstoff	9,14	9,04
Wasserstoff	0,61	0,63
Sauerstoff	10,12	10,33
Bleioxyd	80,13	80,00
	100,00	100,00.

Thaulow analysirte ein Bleisalz, welches 77 pC. Oxyd, 9,99 Kohlenstoff und 0,70 Wasserstoff, und Heintz ein anderes, welches 76,16 pC. Oxyd, 10,86 Kohlenstoff und 1,17 Wasserstoff enthielt.

Keines von allen diesen Bleisalzen läfst sich in irgend eine Beziehung mit den zuckersauren Salzen bringen, in der Annahme, dafs die Zuckersäure, wasserfrei gedacht, Kohlenstoff und Wasserstoff im äquivalenten Verhältnifs von C_{12} zu

H_8 enthält; das von Heintz analysirte enthielt beide Elemente im Verhältnifs von . . . . C_{12} zu $H_{7,7}$
das von Thaulow analysirte wie . . . . . . C_{12} „ H_5
„ „ Hefs „ „ . . . . . . C_{12} „ H_5
„ „ Seecamp „ „ . . . . . . C_{12} „ H_5.

Heintz meint, diese Bleisalze enthielten veränderliche Mengen von zuckersaurem und essigsaurem Bleioxyd und bei nicht sorgfältig abgehaltener Luft auch kohlensaures Bleioxyd, daher das Kohlenstoffverhältnifs nicht zur Zuckersäure passe.

Das von mir dargestellte Bleisalz, nachdem es eine Zeit lang mit etwas Wasser im Sieden erhalten war, um alle Luft auszutreiben, entwickelte beim Zusatz von verdünnter Salpetersäure einige mikroscopische Bläschen eines Gases, und ich halte es für unmöglich, wenn dieses Gas Kohlensäure war, dafs deren Menge irgend einen Einflufs auf die procentische Zusammensetzung hätte ausüben können.

Zur Nachweisung der Essigsäure wurden 20 bis 30 Grm. des Bleisalzes mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt und die abfiltrirte Flüssigkeit der Destillation unterworfen; das Destillat enthielt keine Essigsäure.

Die wasserfreie Essigsäure enthält auf 12 Aeq. Kohlenstoff 9 Aeq. Wasserstoff; die wasserfreie Zuckersäure auf 12 Aeq. Kohlenstoff 8 Aeq. Wasserstoff. In welchem Verhältnifs diese beiden Säuren auch gemengt gedacht werden mögen, so ist es augenscheinlich unmöglich, dafs eine Mischung daraus entstehen kann, welche weniger als 12 Aeq. Kohlenstoff auf 8 Aeq. Wasserstoff enthalten kann.

Die Säure des gedachten Bleisalzes enthält aber auf 12 Aeq. Kohlenstoff nur 5 Aeq. Wasserstoff.

Ich habe zuletzt die mittelst Schwefelsäure aus dem Bleisalz abgeschiedene Säure, welche zur Entdeckung der Essigsäure der Destillation unterworfen worden war, zur

Hälfte mit Kali neutralisirt und aus dieser Lösung kein saures zuckersaures Kali mehr erhalten.

Die Zuckersäure hatte hiernach entweder bei der Bildung des Bleisalzes, oder nach der Abscheidung durch die Schwefelsäure beim Sieden, vielleicht durch den Einflufs einer kleinen Menge beigemengter Schwefelsäure, eine Veränderung erlitten. Ich weifs davon nicht das Geringste zu sagen, da ich nicht die Absicht hatte, über die Natur der Zuckersäure eine Untersuchung anzustellen; ich wollte die von mir beobachteten Thatsachen hier nur anführen, in der Hoffnung, dafs sie einen Chemiker vielleicht veranlassen würden, sich in der angedeuteten Richtung mit der Zuckersäure zu beschäftigen, was ich selbst nicht beabsichtige.

Ueber die Frage, ob sich Weinsäure und Zuckersäure gleichzeitig, oder zuerst Zuckersäure, und aus dieser dann die Weinsäure sich bilde, hätte ich gerne noch einige Versuche angestellt, wäre ich nicht durch ein langes Krankenlager daran verhindert worden.

Ich vermuthe, dafs das letztere Statt hat, dafs also die Weinsäure aus der Zuckersäure entsteht, ich habe wenigstens in Versuchen, welche vorzugsweise auf die Darstellung des zuckersauren Kali's gerichtet waren, immer nur wenig weinsaures Kali, und von diesem um so weniger erhalten, je reichlicher die Menge der ersteren ausfiel.

Aus dem Traubenzucker und dem Rohrzucker habe ich keine Weinsäure erhalten; da man aber aus beiden, wenn auch nur wenige Procente Zuckersäure darstellen kann, so mufs, wenn aus der letzteren durch die weitere Einwirkung der Salpetersäure Weinsäure wirklich entsteht, sich diese auch aus beiden Zuckerarten erhalten lassen, und der Grund, warum ich keine erhielt, mufs in diesem Fall darin gesucht werden, dafs ich nur ein paar hundert statt einigen tausend Grammen Zucker der Operation unterwarf.

Aus dem Milchzucker stellt man leicht sowohl zuckersaure als weinsaure Salze dar, ebenso aus arabischem Gummi, aus letzterem der Quantität nach übrigens weniger, als aus Milchzucker.

Die Zuckersäure und Weinsäure haben in ihren Reactionen vieles mit einander gemein; beide bilden ein schwerlösliches saures Kalisalz, und dieses sowohl wie die anderen Salze verbreiten auf einem Bleche erhitzt, den Geruch nach verbranntem Zucker.

Vermischt man ferner verdünnte Lösungen von Seignettesalz und Chlorcalcium, so entsteht ein Niederschlag, der durch überschüssig zugesetzte Chlorcalciumlösung wieder verschwindet; der entstandene Niederschlag löst sich ebenfalls in einem Ueberschufs des weinsauren Alkali's.

Setzt man zu einer verdünnten Lösung von Seignettesalz eine Lösung von salpetersaurem Bleioxyd, so verschwindet der entstandene Niederschlag in einem Ueberschufs der Lösung des letzteren Salzes; in eine kochende Lösung von salpetersaurem Bleioxyd kann man beträchtliche Mengen von einem weinsauren Alkali zusetzen, ehe sie sich trübt. Läfst man die heifse Flüssigkeit, ehe sich ein bleibender Niederschlag bildet, erkalten, so scheiden sich schöne glänzende federförmig vereinigte feine Krystalle von weinsaurem Bleioxyd ab.

In ganz gleicher Weise verhält sich zu Kalk- und Bleisalzen eine Lösung des mit Natron neutralisirten sauren zuckersauren Kalis, mit dem Unterschiede jedoch, dafs das aus dem salpetersauren Bleioxyd auskrystallisirende zuckersaure Bleioxyd beim Erhitzen verpufft, mithin salpetersaures Salz enthält.

Der Niederschlag von zuckersaurem Kalk, welcher durch Kalkwasser in dem sauren Kalisalz entsteht, ist löslich in überschüssiger Kalilauge, und es trübt sich die klare Lösung

beim Erhitzen ganz wie die entsprechende Lösung des weinsauren Kalks.

Wenn man von der Zusammensetzung der krystallisirten Zuckersäure die der Weinsäure abzieht :

Zuckersäure	$C_{12}H_{10}O_{16}$	
ab Weinsäure	$C_8\,H_6\,O_{12}$	
so bleibt	$C_4\,H_4\,O_4$	ein Körper mit-

hin von der Zusammensetzung eines Kohlehydrates; zieht man zuletzt die Elemente dieses Kohlehydrates ab von der Formel der Weinsäure :

Weinsäure	$C_8H_6O_{12}$	
ab Kohlehydrat	$C_4H_4O_4$	
so bleibt	$C_4H_2O_8$	das ist die Formel

des Oxalsäurehydrates.

Die Formel des hier als Kohlehydrat angenommenen Körpers drückt den dritten Theil eines Atoms Traubenzucker, aber auch die des Essigsäurehydrates aus. Ich glaube nun, dafs die folgenden Versuche als Beweise betrachtet werden dürfen, dafs die Weinsäure keine Essigsäure fertig gebildet, wohl aber ein dem Zucker entsprechendes Kohlehydrat enthält.

Die Weinsäure in ihrer ammoniakalischen Lösung reducirt in der Wärme und Kälte die Silbersalze, und scheidet metallisches, auf Glasflächen als Spiegel sich anlegendes Silber ab. Diese Eigenschaft besitzt weder die Essigsäure noch die Oxalsäure, wohl aber der Traubenzucker.

Erdmann hat zuletzt gezeigt (diese Ann. XXI, 8), dafs wenn man beide Säuren bei einem Ueberschufs von Alkali mit Silberoxyd erwärmt und so viel Silberoxyd anwendet, dafs sie vollkommen zerstört werden, unter diesen Umständen Oxalsäure in der rückständigen Flüssigkeit bleibt; es ist hierbei nicht nöthig, Silberoxyd im Ueberschufs anzuwenden, und es kann die Gegenwart der Oxalsäure in der alkalischen

Flüssigkeit nachgewiesen werden, auch wenn nur ein kleiner Theil der Weinsäure zersetzt ist. Mit Silberoxyd und Kali erwärmt liefert Traubenzucker ebenfalls Oxalsäure.

Sehr bemerkenswerth für die Natur der Weinsäure sind die direct mit mehreren Zuckerarten erzeugbaren gepaarten Säuren, welche Berthelot beschrieben hat.

Das nähere Studium der Zersetzungsproducte der Weinsäure wird die Frage entscheiden, ob die Oxalsäure fertig gebildet in der Weinsäure und Zuckersäure enthalten ist, d. h. ob diese wirklich gepaarte Oxalsäuren sind, und es werden sich dann interessante Fragen in Beziehung auf die Constitution der Traubensäure, der Schleimsäure und Citronsäure stellen lassen. Die Schleimsäure ist der Zuckersäure isomer; sie bildet Salze von derselben Zusammensetzung; ebenso enthält die mit 2 Aeq. Wasser krystallisirte Citronsäure die nämlichen Elemente, wie die Schleim- und Zuckersäure.

Es ist sicher, dafs die Citronsäure eine von den beiden anderen genannten Säuren ganz verschiedene Constitution besitzt, denn sie liefert durch Erwärmen ihrer Lösung mit Braunstein unter anderen flüchtigen Producten reines Aceton*), welches unter denselben Verhältnissen aus keiner der andern Säuren erhalten wird. Die Citraconsäure enthält ihren Elementen nach Aceton und wasserfreie Oxalsäure.

Wir besitzen über die Constitution, Bildungsweise und Zersetzungsproducte der meisten organischen Säuren eine weit genauere Kenntnifs, als über die in der Natur vorkommenden und am häufigsten verbreiteten Säuren, obwohl diese in ihrer physiologischen Bedeutung ein weit höheres Interesse darbieten.

---

*) Das Aceton ist bereits von Péan de Saint-Gilles als Product der Oxydation der Citronsäure beschrieben. Compt. rend. XLVII, 554.

Ich habe vor längerer Zeit in meiner Agriculturchemie die Ansicht ausgesprochen, dafs die in den Säften der Pflanzen nie fehlenden organischen Säuren in dem Bildungsprocefs der neutralen Producte eine Rolle spielen, dafs die Kohlensäure in dem Ernährungsprocefs nicht unmittelbar zu Holzfaser,. Zucker oder Stärkmehl wird, sondern dafs sie, ehe sie die Form dieser Verbindungen erhält, eine Reihe von Veränderungen durch allmälige Ausscheidung und Vertretung ihres Sauerstoffs durch Wasserstoff erleidet, und dafs die genannten Säuren die Uebergangsglieder der Kohlensäure in die sogenannten Kohlenhydrate sind.

Es ist wohl nicht zu bezweifeln, dafs die am häufigsten vorkommende Säure, die Oxalsäure, das erste im Pflanzenleib entstehende Product aus der Kohlensäure ist, und es läfst sich denken, dafs aus der Oxalsäure, als zweites und drittes Product, die Weinsäure und Aepfelsäure gebildet werden.

Durch Austreten von 2 Aeq. Sauerstoff aus 2 Aeq. Kohlensäure entsteht 1 Aeq. Oxalsäure; in gleicher Weise können wir uns denken, dafs durch Austreten von 2 Aeq. Sauerstoff aus 2 Aeq. Weinsäure die Aepfelsäure gebildet wird :

$$\text{Weinsäure} = C_8H_6O_{12}$$
$$\text{Aepfelsäure} = C_8H_6O_{10}.$$

Beide Säuren begleiten einander in den Pflanzensäften, in denen sie vorkommen. In dem Safte der Vogelbeeren, in welchem die Aepfelsäure vorherrschend ist, habe ich (diese Ann. V, 143) immer Weinsäure, wenn auch nur in geringer Menge vorgefunden, und ich habe mich überzeugt, dafs beim beginnenden Reifen der Trauben der Saft derselben stets Aepfelsäure enthält.

1 Aeq. Aepfelsäure enthält die Elemente von 2 Aeq. Oxalsäure, in welchen 2 Aeq. Sauerstoff vertreten sind durch 2 Aeq. Wasserstoff :

2 Aeq. Oxalsäure $C_4{O_2 \atop O_2}\Big\} O_2 = C_4{H_2 \atop O_2}\Big\} O_2$ = 1 Aeq. Aepfelsäure.

Wenn man sich denkt, dafs in 2 Aeq. wasserfreier Oxalsäure 4 Aeq. Sauerstoff vertreten sind durch 4 Aeq. Wasserstoff, so haben wir die Formel des Aldehyds ($C_4H_4O_2$).

Man könnte hiernach die Aepfelsäure ansehen als Oxalsäure, welche zur Hälfte in Aldehyd übergegangen ist.

Ich habe von diesem Gesichtspunkte aus einige Versuche angestellt, welche in Beziehung auf die Constitution dieser Säure Beachtung verdienen.

Die Oxalsäure wird wie die Ameisensäure durch Hyperoxyde zerstört und wenn die Aepfelsäure ähnlich wie die Mandelsäure eine gepaarte Säure ist, so sollte sie wie diese beim Erwärmen mit Manganhyperoxyd den Paarling, nämlich Aldehyd oder dessen Oxydationsproduct, Essigsäure, liefern. Diefs ist nun in der That der Fall; ich habe durch Erhitzen von verdünnter Aepfelsäure mit Braunstein ein Destillat erhalten, welches mit etwas Ammoniak und salpetersaurem Silberoxyd erwärmt auf Glas einen Silberspiegel gab, und mit Kalilauge erhitzt gelbbraun wurde, unter Entwickelung des characteristischen seifenartigen Geruchs; Säuren fällten aus der alkalischen Lösung braunes Aldehydharz; wurde das Destillat über Chlorcalcium rectificirt und das Rectificat in Aether aufgefangen und dieser mit Ammoniakgas gesättigt, so schieden sich aus der Flüssigkeit Krystalle von Aldehydammoniak aus*).

---

*) Es schien mir die Idee nicht verwerflich, dafs sich Aepfelsäure vielleicht direct aus Aldehyd und in Wasser gelöstem Cyan erzeugen lasse, und ich habe einen Versuch angestellt, der ein sehr unerwartetes Resultat gab. Eine Flasche mit etwa zwei Liter Wasser wurde mit Cyangas gesättigt, etwa eine Unze Aldehyd beigemischt und an einem kühlen Orte hingestellt. Nach und nach schieden sich, während die Flüssigkeit *klar* und *farblos* blieb, eine Masse von weifsen Rinden am Boden der Flasche ab,

Ich weifs, dafs man aus den Producten der Zersetzung eines organischen Molecules keinen Rückschlufs machen kann auf die Art und Weise, wie die Elemente in dem unzersetzten Molecul geordnet sind, weil diese je nach der Natur des die Zersetzung bedingenden Körpers wechseln, allein die Zersetzungsproducte eines Körpers geben uns immerhin schätzbare Anhaltspunkte zu Ansichten über ihre Bildungsweise ab, welche, wie wir diefs von der Milchsäure und anderen Verbindungen wissen, auf sehr mannichfaltige Art statthaben kann, ohne dafs die Verschiedenheit ihrer Entstehung irgend bemerkbar ist in den Eigenschaften der entstandenen Verbindung, welche durch die Anordnung der Elemente naturgemäfs bedingt sein müssen.

Die Spaltungsweise der Aepfelsäure in der Gährung des äpfelsauren Kalks, in Bernsteinsäure, Essigsäure und Kohlensäure, oder in Bernsteinsäure, Kohlensäure, Buttersäure und Wasserstoff, oder Milchsäure und Kohlensäure, oder durch Einwirkung der Hitze in Fumar- und Maleïnsäure, wird immer in Beziehung gebracht werden müssen zu ihren Elementen, ganz gleichgültig, wie diese in dem Atom Aepfelsäure geordnet sein mögen. Die Essigsäure kann aus Aldehyd entstehen, die Buttersäure enthält die doppelte Anzahl der Atome des Aldehyds, die Bernsteinsäure die Elemente von wasserfreier Ameisensäure und Aldehyd. Die Oxalsäure spaltet sich (in der Hitze) in Kohlensäure und Ameisensäure.

Man darf auf diese theoretischen Betrachtungen nicht mehr Werth legen, als sie verdienen, denn wenn auch die Vielheit der Zersetzungsproducte, welche eine Verbindung

---

welche aus reinem Oxamid bestanden. Die nämliche Flüssigkeit zum zweiten- und drittenmal mit Cyan gesättigt lieferte neue sehr beträchtliche Mengen Oxamid. Das Cyan schien sich ganz und gar in Oxamid durch Verbindung mit Wasser umgesetzt und das Aldehyd ganz ähnlich wie ein Ferment dabei eingewirkt zu haben.

liefert, keinen Grund gegen eine vorausgesetzte Einfachheit der Constitution eines Körpers abgeben kann, so ist es eben so gewifs, dafs die angenommene Einfachheit der Constitution an sich kein Beweis ihrer Wahrheit ist, wenn sie, wie bei der Aepfelsäure, keine anderen Stützen für sich hat, als einen einzelnen Fall der Zersetzungsweisen selbst *).

Wir sind in der unorganischen Chemie über die weit einfachere Frage noch nicht einig, ob das Schwefelsäurehydrat $SO_4 + H$ oder $SO_3 + HO$ ist, und es kann nicht Wunder nehmen, dafs in der organischen Chemie jede angenommene Constitution eines Körpers als nichts weiter anzusehen ist, als eine Uebereinkunft, die man so lange gelten läfst, als sie gewisse Bequemlichkeiten in der Betrachtungsweise gestattet. In dieser Beziehung ist der Begriff eines Paarlings einerseits schädlich gewesen, weil er den eines Dinges einschliefst, welches bleibt was es ist, wenn es in die Zusammensetzung eines anderen eingetreten ist. Diefs ist sicher nicht der Fall, und auch wenn wir Aepfelsäure aus Oxalsäure oder aus einem Körper, welcher Oxalsäure in einer gewissen Zersetzungsweise zu liefern vermag, und aus Aldehyd herzustellen vermöchten, so wäre diefs kein strenger Beweis, dafs in derselben das Aldehyd als solches enthalten ist.

Man mufs in dieser Beziehung zufrieden sein, wenn eine gewisse Betrachtungsweise zu Versuchen zu führen vermag, durch die wir neue Aufschlüsse über die Natur eines Körpers erlangen, und ich glaube darum, dafs die Ansicht, nach welcher

---

*) 1 Theil Traubenzucker mit 1 Th. Schwefelsäure, 1 Th. Braunstein und 30 Th. Wasser destillirt, liefert einen flüchtigen brennbaren Körper, der in seinen Reactionen mit Aldehyd übereinkommt, allein das Destillat besitzt in hohem Grade den durchdringenden Geruch des Acroleïns, welches sich, wie man weifs, gegen Silbersalze und Kalilauge sehr ähnlich dem Aldehyd verhält.

die in den Pflanzensäften so verbreiteten Säuren gepaarte Säuren sind, im Auge gehalten zu werden verdient.

In Beziehung auf die Geschichte der Erzeugung der Weinsäure aus Zucker darf hier nicht übergangen werden, dafs Herr Prof. O. L. Erdmann bereits im Jahr 1837 (diese Ann. XXI, 1), bei Gelegenheit der Untersuchung der Hydroxalsäure von Guérin-Varry, auf die Analyse zweier Bleioxydverbindungen gestützt, die Ansicht ausgesprochen hat, dafs die Hydroxalsäure identisch sei mit einer Modification der Weinsäure, welche durch Schmelzung derselben bei 120° C. entstehe und die er Metaweinsäure nennt; so wie diese in der wässerigen Lösung nach und nach in gewöhnliche Weinsäure übergehe und zur Hälfte mit Kali neutralisirt Weinstein gebe, genau so verhalte sich die Hydroxalsäure. Erdmann sagt (am angeführten Ort S. 8) : „Fügt man Kali zur Zuckersäure, jedoch so, dafs letztere im Ueberschusse bleibt, so setzt die anfangs klare Flüssigkeit im Verlaufe einiger Tage Weinsteinkrystalle ab. Das von Guérin beschriebene Ammoniakbihydroxalat ist Nichts als gewöhnliches doppelt-weinsaures Ammoniak.“

Kurze Zeit darauf wurde von Hefs in St. Petersburg die von Guérin als Hydroxalsäure und von Erdmann als Metaweinsäure bezeichnete Säure einer Untersuchung unterworfen; er zeigte, dafs das schwerlösliche Kalisalz, welches Erdmann für Weinstein gehalten hatte, kein Weinstein sei, indem dieses Salz nur 18,8 pC. Kali und nicht 24,96 pC. wie der Weinstein enthielt, und dafs die Zusammensetzung desselben durch die Formel $C_{12}H_8O_{14}$,KOHO ausgedrückt werden müsse.

Thaulow bestätigte die Analyse des Kalisalzes von Hefs (diese Ann. XXVII, 113), und zeigte, dafs ein saures zuckersaures Ammoniak, welches Guérin-Varry selbst dargestellt

hatte, eine dem sauren Kalisalz nach der Formel von Hefs correspondirende Zusammensetzung besafs; Thaulow zeigte ferner, dafs die Zuckersäure kein dem neutralen Salz entsprechendes Bleisalz, sondern immer Salze mit mehr Bleioxyd bilde, und dafs ein Bleisalz mit 62 bis 63 pC. Bleioxyd (dem Bleioxydgehalt des von Erdmann analysirten Niederschlags), bis auf einen etwas gröfseren Wasserstoffgehalt, sehr nahe die Zusammensetzung des weinsauren Bleioxyds besäfse, so dafs damit der Irrthum Erdmann's, wenn er sich überhaupt geirrt hatte, seine Erklärung gefunden zu haben schien.

Erdmann erklärte dann zuletzt in dem XV. Bande seines Journals für pract. Chemie, Seite 480, in einer Nachschrift zu den erwähnten Versuchen von Hefs und Thaulow, „dafs er seine Untersuchung zur Beseitigung einiger Zweifel wiederholen werde". „Die einzige Bemerkung möge Platz finden, dafs die Versuche von Hefs und Thaulow mit dem Kalisalz angestellt worden seien, während er (Erdmann) *in der allerdings irrigen Meinung*, jenes Salz sei Weinstein, dasselbe immer sorgfältig aus den eingedampften Lösungen entfernte, aus welchen er die von ihm untersuchte Säure darstellte."

Mit dieser Erklärung von Erdmann scheint ein jeder Prioritätsanspruch beseitigt zu sein. Ich für meinen Theil glaube aber, dafs Erdmann wirklich Weinstein dargestellt und in Händen gehabt hat, denn er sagt, dafs er Zucker *oder Gummi* zur Darstellung seiner Säure benutzt habe, und da er aus Gummi jedenfalls Weinsteinsäure erzeugt hat, so mufs auch das von ihm aus Gummi gewonnene saure Kalisalz Weinstein enthalten haben oder Weinstein gewesen sein, und es ist nicht zu bezweifeln, dafs die Thatsache der Entstehung der Weinsäure aus Kohlehydraten längst festgestellt wäre, wenn Erdmann seine Arbeit mit *Zucker* und

Gummi wieder aufgenommen hätte, und er sowohl, wie Hefs und Thaulow, würden dann Recht behalten haben.

Ueber die optischen Eigenschaften der künstlich dargestellten Weinsäure;

von Dr. *Bohn*.

Die Lösung der von Hrn. Prof. v. Liebig künstlich aus Milchzucker dargestellten Weinsäure zeigt dasselbe Verhalten gegen das polarisirte Licht, wie eine Lösung natürlicher, aus Wein oder sonstigem Fruchtsaft abgeschiedener Weinsäure.

Die Polarisationsebene eines Lichtstrahls erfährt eine Drehung nach rechts, wenn der Strahl durch eine Lösung künstlicher Weinsäure geht, gerade wie diefs stattfindet, wenn das Licht eine Säule natürlicher Weinsäurelösung durchdringt. In den angestellten Versuchen war die Lösung der künstlichen Weinsäure etwas weniger concentrirt, als die der natürlichen, und es fiel daher bei gleicher Länge der in den Weg des Lichtes gestellten Flüssigkeitssäule die Drehung der Polarisationsebene im ersten Falle etwas geringer aus, als im zweiten. Eine numerische Bestimmung der Concentration der Lösungen wurde nicht vorgenommen; die Lösung der künstlichen Säure sollte noch zu anderen Zwecken dienen.

Die Folge der Bilder, welche man sieht, wenn man eine zur Hälfte links-, zur Hälfte rechtsdrehende Quarzplatte (von 3,75^{mm} Dicke) durch eine Säule künstlicher Weinsäurelösung und einen Doppelspath betrachtet und dabei den Spath dreht, ist verschieden von jener, die man wahrnimmt, wenn

man keine Weinsäurelösung in den Weg des Lichtes einschaltet, sondern den Quarz entweder direct durch den Doppelspath betrachtet, oder noch durch eine der bekannten rechtsdrehenden Substanzen. Es erscheint aber die Quarzplatte bei gleicher Stellung des analysirenden Doppelspathes in denselben Farben, wenn die Lösung künstlicher Weinsäure durch eine Lösung natürlicher ersetzt wird.

Mischt man ein paar Tropfen Borsäurelösung der Lösung künstlicher Weinsäure bei, so bemerkt man eine Drehung der Polarisationsebene nach rechts, die beinahe doppelt so grofs ist, als vor dem Zusatze der Borsäure. Die Farben der Quarzplatte sind zu gleicher Zeit dieselben geworden und folgen sich in derselben Ordnung, wie wenn man die Quarzplatte direct durch den Doppelspath betrachtete. Das Drehungsvermögen der natürlichen Weinsäurelösung wird durch ähnlichen Zusatz von Borsäure, wie jenes der künstlichen Weinsäure, ungefähr verdoppelt und die Farben der Quarzplatte folgen in derselben Ordnung auf einander, wie bei Einschaltung künstlicher, mit Borsäure vermischter Weinsäure, oder wie bei Abwesenheit aller Flüssigkeit.

Ueber die Aequivalentgewichte der einfachen Körper;

nach *J. Dumas.*

Es sind in diese Annalen wiederholt*) Mittheilungen von Dumas aufgenommen worden, welche Regelmäfsigkeiten in

---

*) Diese Annalen CV, 74; CVIII, 324; CIX, 376.

den Aequivalentgewichten der einfachen Körper besprechen und auf neue Bestimmungen der Aequivalentgewichte, die durch Dumas ausgeführt sind, Bezug nehmen. Aus der ausführlicheren Abhandlung von Dumas über diesen Gegenstand*) stellen wir hier zusammen, was die von ihm für Aequivalentgewichts-Bestimmungen angewendeten Methoden und die dabei erhaltenen Zahlenresultate betrifft.

Als bereits festgestellt, und theilweise als Ausgangspunkte für die folgenden Bestimmungen, betrachtet Dumas (für H = 1) das Aequivalentgewicht O = 8 (nach seinen Versuchen über die Zusammensetzung des Wassers), C = 6 (nach seinen und Stas' Versuchen über die Zusammensetzung der Kohlensäure), N = 14 (wie ihm die Verbrennung des Ammoniaks und des Cyans nachgewiesen) und Ag = 108 (nach Marignac's Versuchen).

Die von Dumas ausführlich mitgetheilten Aequivalents-Bestimmungen beziehen sich nun auf folgende Körper:

Chlor. — Bei Versuchen, wo in der diese Ann. CV, 80 angegebenen Weise ermittelt wurde, wieviel Chlorsilber aus einer bekannten Menge Silber entsteht, gaben:

9,954 Grm.	Silber	13,227	Chlorsilber;	Cl = 35,512;
19,976	„ „	26,542	„	„ „ 35,499.

Cl somit = 35,5.

Kupfer. — Dumas sagt nur, dafs nach Versuchen, wo Kupferoxyd reducirt oder wo Kupfer zu Schwefelkupfer umgewandelt wurde, das Aequivalentgewicht des Kupfers zwischen 31,5 und 32, etwa = 31,75 sei, die bei diesen Versuchen erhaltenen Resultate indessen noch nicht so übereinstimmend seien, dafs man sie als definitiv betrachten dürfte.

Baryum. — Reiner salpetersaurer Baryt wurde durch wiederholte Behandlung mit kochender Salzsäure zu Chlor-

---

*) Ann. ch. phys. [3] LV, 129.

baryum umgewandelt, dieses in Platinschiffchen bei Rothglühhitze während einiger Stunden in einem Strome von trocknem Chlorwasserstoffgas erhitzt (an der Luft geschmolzenes Chlorbaryum reagirt deutlich alkalisch), das so erhaltene, entglastem Glas oder Stearinsäure ähnlich aussehende Chlorbaryum mit einer titrirten Silberlösung zersetzt, und aus der dazu nöthigen Menge Silber das Aequivalentgewicht des Baryums abgeleitet. Es brauchten :

1,7585	Grm. Chlorbaryum	1,826	Silber;	Ba =	68,50
3,842	„ „	3,988	„	„ „	68,54
2,1585	„ „	2,2405	„	„ „	68,54
4,0162	„ „	4,168	„	„ „	68,56.

Von Kuhlmann fabrikmäfsig dargestelltes, grofse Krystalle bildendes Chlorbaryum wurde mittelst reinen Schwefelbaryums von Spuren darin enthaltenen Blei's befreit, die Flüssigkeit zur Trockne eingedampft, der Rückstand wieder aufgelöst und die Lösung mittelst Barytwasser stark alkalisch gemacht, wieder zur Trockne eingedampft, die Lösung des Rückstandes nach dem Filtriren mit Salzsäure gefällt, das so erhaltene Chlorbaryum gelöst, zum Krystallisiren gebracht, in einem Strom von Chlorwasserstoffgas geschmolzen. Von diesem Chlorbaryum brauchten :

1,6625	Grm.	1,727	Silber;	Ba =	68,47
2,4987	„	2,5946	„	„ „	68,50
3,4468	„	3,579	„	„ „	68,51
4,0822	„	4,2395	„	„ „	68,49
4,2062	„	4,3683	„	„ „	68,49
4,4564	„	4,629	„	„ „	68,49
8,6975	„	9,031	„	„ „	68,51.

Sehr reiner, künstlich dargestellter kohlensaurer Baryt wurde in Chlorbaryum umgewandelt, dieses mittelst Salzsäure gefällt u. s. w. Von dem so erhaltenen Chlorbaryum brauchten :

2,2957	Grm. 2,3835	Silber;	Ba	=	68,52
4,1372	„ 4,293	„	„	„	68,58
4,2662	„ 4,430	„	„	„	68,50
4,4764	„ 4,647	„	„	„	68,53
5,6397	„ 5,852	„	„	„	68,52.

Ba somit = 68,5.

Molybdän. — Es wurde ermittelt, wieviel Molybdän aus einem bekannten Gewichte Molybdänsäure erhalten wird. Die Art der Darstellung der Molybdänsäure und der Reduction ist schon in diesen Annalen CV, 84 angegeben. Es gaben (jeder der beiden letzten Versuche war mit Molybdänsäure von anderer Darstellung, als für die anderen Versuche verwendet wurde, angestellt) :

0,448	Molybdänsäure	0,299	Molybdän;	Mo	=	48,1
0,484	„	0,323	„	„	„	48,1
0,484	„	0,322	„	„	„	47,7
0,498	„	0,332	„	„	„	48,0
0,559	„	0,373	„	„	„	48,1
0,388	„	0,258	„	„	„	47,6.

Mo somit wenigstens nahezu = 48,0.

Wolfram. — Das Aequivalentgewicht des Wolframs wurde in analoger Weise, wie das des Molybdäns, bestimmt. Die Darstellung reiner Wolframsäure, die bei der Reduction derselben beobachteten Vorsichtsmafsregeln wurden schon in diesen Annalen CV, 86 angegeben. Die Wolframsäure war für den vierten und fünften der folgenden Versuche aus wolframsaurem Ammoniak durch Chlor, für die anderen durch Erhitzen dieses Salzes dargestellt. Es gaben :

2,784	Grm.	Wolframsäure	2,208;	W	=	92,00
2,994	„	„	2,373	„	„	91,71
4,600	„	„	3,649	„	„	92,08
0,985	„	„	0,781	„	„	91,88
0,917	„	„	0,727	„	„	91,81
0,917	„	„	0,728	„	„	92,40
1,717	„	„	1,362	„	„	92,08
2,988	„	„	2,370	„	„	92,04.

W somit = 92.

Schwefel. — Das Aequivalentgewicht dieses Körpers wurde in der Bd. CV, S. 88 dieser Ann. bereits angegebenen Weise, durch Ermittelung des von einer bekannten Menge Silber bei der Bildung von Schwefelsilber aufgenommenen Schwefels, bestimmt. Es nahmen auf :

9,9393	Grm.	Silber	1,473	Schwefel;	S =	16,006
9,962	„	„	1,4755	„	„ „	15,998
30,637	„	„	4,546	„	„ „	16,025
30,936	„	„	4,586	„	„ „	16,010
30,720	„	„	4,554	„	„ „	16,010.

S ist im Mittel dieser Versuche = 16,0098 gefunden, also = 16 zu setzen.

Kobalt. — Reines Kobaltmetall wurde in Königswasser gelöst, die Lösung, während in ihr fortwährend ein Ueberschufs von Salzsäure erhalten wurde, zur Trockne eingedampft, der Rückstand in einem Strom von Chlorwasserstoffgas zum Rothglühen erhitzt und für das so erhaltene Chlorkobalt in den drei ersten Versuchen ermittelt, wieviel Silber es zur Zersetzung brauchte. Die zwei letzten Versuche wurden ebenso mit Chlorkobalt angestellt, welches aus Kobaltmetall von einer anderen Bereitung erhalten, und zuletzt im leeren Raum erhitzt worden war. Es brauchten :

2,352	Grm.	Chlorkobalt	3,9035	Silber;	Co =	29,57
4,210	„	„	6,990	„	„ „	29,54
3,592	„	„	5,960	„	„ „	29,59
2,492	„	„	4,1405	„	„ „	29,50
4,2295	„	„	7,0255	„	„ „	29,51.

Das Aequivalentgewicht Co = 29,5 wird durch diese Versuche bestätigt.

Nickel. — Zu Massen zusammengeschmolzenes Nickel wurde in Königswasser gelöst, die Lösung wiederholt, und jedesmal nach Zusatz von Salzsäure, zur Trockne eingedampft. Das so erhaltene Chlornickel wurde in dem Platinschiffchen, in welchem es dann gewogen wurde, für den ersten Versuch während 12, für die beiden folgenden Versuche während

24 Stunden in einem Strom von Chlorwasserstoffgas zum Rothglühen erhitzt. Für die beiden letzten Versuche wurde trocknes Chlorgas über ganz reines schwammförmiges Nickel geleitet, und das so erhaltene (krystallinische und ohne Rückstand verflüchtigbare) Chlornickel geradezu angewendet. Bei der Zersetzung des Chlornickels mittelst titrirter Silberlösung brauchten :

0,9123 Grm.	Chlornickel	1,515	Silber ;	Ni =	29,52
2,295 „	„	3,8115	„	„ „	29,53
3,290 „	„	5,464	„	„ „	29,53
1,830 „	„	3,041	„	„ „	29,49
3,001 „	„	4,987	„	„ „	29,49,

wonach das Aequivalentgewicht des Nickels = 29,5, gleich dem des Kobalts.

Mangan. — Die ersten Versuche, wo (aus salpetersaurem Manganoxydul) künstlich dargestelltes Manganhyperoxyd mittelst Wasserstoff zu Oxydul reducirt wurde, gaben in drei Versuchen für Mn 26,09 als Maximum und 25,99 als Minimum. Spätere Versuche, wo bestimmt wurde, wieviel Silber bei der Zersetzung von Chlormangan verbraucht wird, ergaben hingegen folgende Resultate; es brauchten :

3,3672	Chlormangan	5,774	Silber;	Mn =	27,48
3,0872	„	5,293	„	„ „	27,47
2,9671	„	5,0875	„	„ „	27,46
1,1244	„	1,928	„	„ „	27,48
1,3134	„	2,251	„	„ „	27,51 ;

für die drei ersten Versuche war das Chlormangan in Porcellanschiffchen, für die zwei letzten in Platinschiffchen geschmolzen gewesen.

Mn hiernach, übereinstimmend mit Berzelius' Resultaten, = 27,5.

Aluminium. — Uebereinstimmende Resultate wurden erhalten mit Chloraluminium, das im Grofsen bereitet, dann über Eisenfeile, dann über Aluminiumfeile sublimirt war, dann (es war noch etwas eisenhaltig) über Aluminium in einem Strom

von Wasserstoffgas in eine Röhre sublimirt war, in welche es eingeschmolzen werden konnte und in der es gewogen wurde. Es brauchten :

1,8786	Grm. Chloraluminium	4,543	Silber;	Al =	13,74
3,021	„ „	7,292	„	„ „	13,85
2,399	„ „	5,802	„	„ „	13,73
1,922	„ „	4,6525	„	„ „	13,68
1,697	„ „	4,1015	„	„ „	13,77
4,3165	„ „	10,448	„	„ „	13,68
6,728	„ „	16,265	„	„ „	13,76.

Das für den zweiten Versuch angewendete Chloraluminium enthielt noch Spuren von Eisen. Al wird hiernach = 13,75 genommen. Versuche, zu bestimmen, wieviel Thonerde aus einem bekannten Gewicht Aluminium entsteht, ergaben, da nur unreines Aluminium zu Gebote stand (es enthielt erhebliche Mengen Eisen und Silicium) und complicirte Correctionen dadurch nöthig wurden, weniger sichere Resultate; Al berechnete sich aus diesen Versuchen zu 13,74 bis 13,89.

Zinn. — Es wurde schon in diesen Annalen CV, 104 angegeben, welche Fehlerquelle nach Dumas die Bestimmung der Menge Zinnoxyd, die aus einem bekannten Gewicht Zinn entsteht, zu grofs erscheinen lassen kann. Bei den folgenden Versuchen wurde reines Zinn in langhalsigen Kolben mit Salpetersäure oxydirt und das Zinnoxyd erst in diesen Kolben, dann in Platingefäfsen stärker erhitzt; es gaben :

12,443	Grm. Zinn	15,820	Zinnoxyd;	Sn =	58,96
15,976	„ „	20,301	„	„ „	59,10.

Bei Versuchen mit reinem Zinnchlorid brauchten :

1,839	Grm. Zinnchlorid	3,054	Silber;	Sn =	59,06
2,665	„ „	4,427	„	„ „	59,03.

Eisen. — Es brauchten :

1,179	Grm. Eisenchlorid	2,3475	Silber;	Fe =	28,1
1,242	„ „	2,471	„	„ „	28,1 ;

aber Dumas bemerkt, dafs, wenn das Eisenchlorid nur $^1/_{1000}$

seines Gewichtes an Feuchtigkeit enthalten hätte, Fe damit = 28,0 würde. — Eisenchlorür liefs sich nicht ganz farblos, immer nur gelblich, erhalten; mit solchem wurde der erste der beiden folgenden Versuche angestellt, der zweite mit Chlorür, das durch Erhitzen in mit etwas Wasserstoffgas gemengtem Chlorwasserstoffgas farblos und trocken erhalten war, aber 0,6 pC. metallisches Eisen enthielt, die in Rechnung gebracht wurden. Es brauchten :

3,677	Grm.	Eisenchlorür	6,238	Silber;	Fe =	28,1
3,924	„	„	6,675	„	„ „	27,99.

Dumas erklärt sich für Fe = 28.

Cadmium. — Das Metall wurde in siedender Salzsäure gelöst, die Lösung eingedampft, das rückständige Chlorcadmium 5 bis 6 Stunden lang in einem Strom von Chlorwasserstoffgas in Platinschiffchen im Schmelzen erhalten (dabei verflüchtigte sich viel Chlorcadmium). Die drei ersten und die drei letzten Versuche sind mit Chlorcadmium von verschiedenen Darstellungen ausgeführt. Es brauchten (das so erhaltene Chlorcadmium bildete nach dem Erkalten eine fast oder ganz farblose, blätterig-krystallinische Masse) :

2,369	Grm.	Chlorcadmium	2,791	Silber;	Cd =	56,18
4,540	„	„	5,348	„	„ „	56,17
6,177	„	„	7,260	„	„ „	56,38
2,404	„	„	2,841	„	„ „	55,89
3,5325	„	„	4,166	„	„ „	56,07
4,042	„	„	4,767	„	„ „	56,03.

Dumas ist der Ansicht, es komme mindestens der Wahrheit sehr nahe, Cd = 56 zu setzen.

Brom und *Jod.* — Darüber, wie die Aequivalentgewichte dieser Körper von Dumas bestimmt wurden, waren auch schon früher (diese Annalen CV, 91) Angaben gemacht. Es gaben (für den ersten Versuch wurde nicht geschmolzenes, für die beiden letzten geschmolzenes Bromsilber angewendet) :

2,028 Grm.	Bromsilber	1,547	Chlorsilber;	Br = 80,18
4,237 „	„	3,235	„	„ „ 79,95
5,769 „	„	4,403	„	„ „ 80,02

wodurch Br = 80 bestätigt ist.

Es gaben ferner (geschmolzenes Jodsilber wurde angewendet):

3,520 Grm.	Jodsilber	2,149	Chlorsilber;	J = 127,04
7,011 „	„	4,281	„	„ „ 127,01,

und auch J = 127 findet sich somit bestätigt.

Fluor. — Das Aequivalentgewicht des Fluors wurde einmal bestimmt durch die Ermittlung, wieviel schwefelsaurer Kalk aus einem bekannten Gewicht Fluorcalcium erhalten wird. Doch geht die vollständige Umwandlung des letzteren in schwefelsaures Salz nur langsam und schwierig vor sich. Leicht ist die Umwandlung in schwefelsaures Salz hingegen bei Fluornatrium und Fluorkalium (beide Salze waren schön krystallisirt; sie wurden für die Versuche im geschmolzenen Zustande angewendet). Es gaben:

0,495	Fluorcalcium	0,864	schwefels. Kalk;	Fl = 18,96
0,777	Fluornatrium	1,312	schwefels. Natron;	„ „ 19,04
1,737	„	2,930	„ „	„ „ 19,08
1,483	Fluorkalium	2,225	schwefels. Kali;	„ „ 18,98
1,309	„	1,961	„ „	„ „ 19,00,

womit auch Fl = 19 bestätigt wird.

Phosphor. — Die übereinstimmendsten Resultate wurden erhalten mit einem Phosphorchlorür, welches (namentlich um eine etwaige Beimischung eines Oxychlorürs zu vermeiden) durch Einwirkung von trocknem Chlorgas auf rothen Phosphor *) und Destillation nach Verdrängung des Chlors aus dem Apparat mittelst Kohlensäuregas dargestellt war. Von diesem Phosphorchlorür brauchten die bei fractionirter Destillation

---

*) Die Darstellung des Phosphorchlorürs durch die, ganz glatt verlaufende und leicht zu regelnde, Einwirkung von rothem Phosphor auf trockenes Quecksilberchlorür fand Dumas nicht vortheilhafter.

zwischen 76 und 78° übergehenden Portionen bei der Zersetzung mittelst titrirter Silberlösung :

1,787	Grm.	4,208	Silber;	P =	31,01
1,466	„	3,454	„	„ „	31,00
2,056	„	4,844	„	„ „	31,00
2,925	„	6,890	„	„ „	31,04
3,220	„	7,582	„	„ „	31,09.

Für die zwei letzten Versuche wurde Phosphorchlorür von einer anderen Bereitung, als für die drei ersten, angewendet. Es bestätigt sich Schrötter's Bestimmung von P = 31.

Arsen. — Es brauchten (für jeden der zwei letzten Versuche war Arsenchlorür von anderer Darstellung verwendet) :

4,298	Arsenchlorür	7,673	Silber;	As =	74,97
5,535	„	9,880	„	„ „	75,01
7,660	„	13,686	„	„ „	74,86
4,680	„	8,358	„	„ „	74,92,

im Mittel As = 74,95 oder 75.

Antimon. — Weder durch Reduction der Spiefsglanzblumen, noch durch Reduction von Schwefelantimon, noch durch Oxydation des Antimons mittelst Salpetersäure liefsen sich übereinstimmende Resultate erhalten. Bei der Zersetzung von Antimonchlorür (dieses wurde in mit Weinsäure angesäuertem Wasser gelöst) mittelst titrirter Silberlösung brauchten (die drei ersten Versuche wurden mit Antimonchlorür von einer, der vierte mit solchem von einer anderen Darstellung ausgeführt; zu den drei letzten Versuchen dienten die bei der fractionirten Destillation einer gröfseren Quantität käuflichen Antimonchlorürs, nach Beseitigung des zuerst Destillirenden, nacheinander übergegangenen Portionen) :

1,876	Grm.	2,660	Silber;	Sb =	122,00
4,336	„	6,148	„	„ „	122,00
5,065	„	7,175	„	„ „	122,20
3,475	„	4,930	„	„ „	121,94
3,767	„	5,350	„	„ „	121,63
5,910	„	8,393	„	„ „	121,73
4,828	„	6,836	„	„ „	122,32.

Sb somit = 122.

Wismuth. — Chlorwismuth, dargestellt durch Einwirkung von Chlorgas auf Wismuth und gereinigt durch Destillation über überschüssiges pulverförmiges Wismuth, wurde in einer geschlossenen Röhre abgewogen, dann mit einer Lösung des 6- bis 7fachen Gewichts kohlensauren Natrons behandelt, die Flüssigkeit filtrirt und der Filterrückstand ausgewaschen, das Chlor in dem Filtrat mittelst titrirter Silberlösung bestimmt. Es brauchten (das für den ersten Versuch verwendete Chlorwismuth gab bei dem Schmelzen eine braune Flüssigkeit mit einzelnen braunen Flocken; bei Darstellung einer neuen Menge Chlorwismuth und fractionirter Destillation wurde die zuerst übergehende, schwach bräunliche Portion zu dem zweiten, die dann übergehende farblose zum dritten bis sechsten, die zuletzt übergehende, auch farblose, zum siebenten bis neunten Versuch angewendet) :

3,506 Grm.	Chlorwismuth	3,545	Silber;	Bi =	213,93
1,149 „	„	1,168	„	„ „	212,2
1,5965 „	„	1,629	„	„ „	211,0
2,1767 „	„	2,225	„	„ „	210,47
3,081 „	„	3,144	„	„ „	211,0
2,4158 „	„	2,470	„	„ „	210,39
1,7107 „	„	1,752	„	„ „	209,88
3,523 „	„	3,6055	„	„ „	210,08
5,241 „	„	5,361	„	„ „	210,27.

Dumas ist der Ansicht, daſs Bi mit der gröſsten Wahrscheinlichkeit = 210 zu setzen sei.

Bor. — Ueber das Aequivalentgewicht des Bors hat Dumas eigene Versuche nicht angestellt; er theilt folgende von Deville ausgeführte Versuche mit, nach welchen es unsicher bleibt, ob B = 10,5 oder = 11,0 oder = einer zwischenliegenden Zahl ist. Für den ersten der folgenden Versuche war das Chlorbor durch Einwirkung von Chlorwasserstoffgas auf Bor, für den zweiten das Brombor durch Einwirkung von Brom auf Bor, für den dritten das Chlorbor durch Einwirkung von Chlor auf Bor dargestellt. Es gaben :

0,6763	Chlorbor	2,477	Chlorsilber;	B	=	11,0
2,446	Brombor	5,496	Bromsilber;	„	„	11,0
0,923	Chlorbor	3,395	Chlorsilber;	„	„	10,6.

Natrium. — Zu den fünf ersten Versuchen diente Chlornatrium, welches durch 10maliges Umkrystallisiren gereinigt und im Platintiegel geschmolzen war; für die zwei letzten Versuche Chlornatrium, das aus dem Glührückstand reiner Krystalle von essigsaurem Natron dargestellt, noch 4 mal umkrystallisirt, getrocknet und geschmolzen war. Es brauchten:

2,0535	Grm.	Chlornatrium	3,788	Silber;	Na	=	23,040
2,169	„	„	4,0095	„	„	„	22,950
4,3554	„	„	8,0425	„	„	„	22,999
6,509	„	„	12,0140	„	„	„	23,012
6,413	„	„	11,8375	„	„	„	23,008
2,1746	„	„	4,012	„	„	„	23,038
5,113	„	„	9,434	„	„	„	23,033.

Im Mittel ist Na = 23,014, oder geradezu = 23, gefunden.

Silicium. — Chlorsilicium wurde in einem Glaskügelchen eingeschlossen abgewogen, dieses in einem Wasser enthaltenden verschlossenen Glasgefäfs zertrümmert, in der Flüssigkeit der Chlorgehalt mittelst titrirter Silberlösung bestimmt. Für die beiden Versuche war das Chlorsilicium mit ganz besonderer Sorgfalt bereitet und durch wiederholte Rectification gereinigt; es siedete constant, bei 760^{mm} Barometerstand, bei 59^0. Es brauchten:

2,899	Grm.	Chlorsilicium	7,3558	Silber;	Si	=	14,12
1,242	„	„	3,154	„	„	„	14,06
3,221	„	„	8,1875	„	„	„	13,96.

Si kann somit (die Kieselsäure als SiO_2 betrachtet) = 14 gesetzt werden.

Selen. — Dumas bestimmte, wieviel Chlorselen aus einem bekannten Gewicht Selen entsteht; vollständige Condensation des Chlorürs wurde erreicht, indem man das überschüssige Chlor noch durch eine auf — 20^0 abgekühlte und

dann durch eine mit Amianth gefüllte Röhre streichen liefs. Es gaben :

1,709	Grm.	Selen	3,049	Chlorselen;	Se =	39,79
1,810	„	„	3,219	„	„ „	39,83
1,679	„	„	3,003	„	„ „	39,69
1,498	„	„	2,688	„	„ „	39,60
1,944	„	„	3,468	„	„ „	39,77
1,887	„	„	3,382	„	„ „	39,61 .
1,935	„	„	3,452	„	„ „	39,79.

Im Mittel wäre Se = 39,73; Dumas setzt es = 39,75.

Tellur. — Dumas giebt nur an, dafs er Te = 64,5 gefunden. Die Einzelnheiten der Versuche will er später mittheilen.

Magnesium. — Das Aequivalentgewicht wurde bestimmt durch die Ermittlung, wie viel Silber in titrirter Lösung bei der Zersetzung einer bekannten Menge Chlormagnesium verbraucht wird. Dumas hebt die Schwierigkeit der Darstellung reinen Chlormagnesiums hervor, und spricht die Ansicht aus, dafs auch er diese Verbindung nicht ganz rein erhalten habe. Es ergab sich ihm manchmal Mg = 12,4 bis 12,6, manchmal = 12. Genauer mitgetheilt sind folgende Versuche, für deren ersten bis dritten das Chlormagnesium in der Art dargestellt war, dafs käufliche Magnesia alba mit viel Wasser ausgewaschen, dann in reiner Salzsäure gelöst, das Chlormagnesium wiederholt zur Trockne eingedampft und (zur Beseitigung von Kieselsäure) wieder aufgelöst, dann die Lösung mit einer kleinen Menge oxalsauren Ammoniaks versetzt, von dem etwa ausgeschiedenen oxalsauren Kalk abfiltrirt und wieder zur Trockne gebracht, dieser Rückstand (zur Beseitigung von Spuren schwefelsaurer Magnesia) in reinem Alkohol in der Kälte gelöst, die alkoholische Lösung eingedampft, der Rückstand, in Platinschiffchen vertheilt, in einem Glasrohr in einem Strom von Chlorwasserstoffgas, zuletzt bei beginnender Rothglühhitze, getrocknet und dann

noch in einem Porcellanrohr während mehrerer Stunden in einem Strom von trockenem Chlorwasserstoffgas zum Rothglühen erhitzt wurde; nun wurde der im Rohr enthaltene Chlorwasserstoff durch Kohlensäure verdrängt und jedes Platinschiffchen mit seinem Inhalt noch heifs in ein verschliefsbares Glasgefäfs gebracht und darin gewogen. Einmal entstandene Magnesia wird indefs im Allgemeinen durch Erhitzen in Chlorwasserstoffgas nicht wieder vollständig zu Chlormagnesium. Für die anderen Versuche war das Chlormagnesium in der Art bereitet, dafs schwefelsaure Magnesia mit kohlensaurem Ammoniak gefällt und der Niederschlag wie vorher angegeben behandelt wurde, oder dafs Magnesia aus essigsaurer Magnesia (dargestellt aus schwefelsaurer Magnesia und essigsaurem Bleioxyd) angewendet, oder dafs direct Chlormagnesium aus Chlorbaryum und schwefelsaurer Magnesia dargestellt wurde. Es brauchten :

2,203	Grm.	Chlormagnesium	4,964	Silber;	Mg	=	12,43
2,5215	„	„	5,678	„	„	„	12,47
2,363	„	„	5,325	„	„	„	12,42
3,994	„	„	9,012	„	„	„	12,34
2,578	„	„	5,834	„	„	„	12,23
2,872	„	„	6,502	„	„	„	12,22
2,080	„	„	4,710	„	„	„	12,20
2,214	„	„	5,002	„	„	„	12,30
2,086	„	„	4,722	„	„	„	12,21
1,688	„	„	3,823	„	„	„	12,19
1,342	„	„	3,031	„	„	„	12,31.

Dumas betrachtet das früher angenommene Aequivalentgewicht Mg = 12,5 als jedenfalls zu hoch; 12,25 kommen der Wahrheit näher, aber auch diese Zahl sei nicht mit Sicherheit festgestellt, und bis diefs der Fall sei, könne man die in neuerer Zeit gewöhnlich angenommene Bestimmung Mg = 12 beibehalten.

Calcium. — Weifser Marmor wurde mit verdünnter Salzsäure behandelt, die Lösung mit überschüssiger Kalkmilch (der

Kalk war aus demselben Marmor bereitet) versetzt, die filtrirte Flüssigkeit eingedampft, der Rückstand wieder mit Salzsäure behandelt und im Platinschiffchen in Chlorwasserstoffgas zum Rothglühen erhitzt. Für den ersten Versuch wurde das Chlorcalcium bis zum Schmelzen, für den zweiten $1^1/_2$ Stunden lang, für die folgenden während 8 bis 10 Stunden erhitzt. Es brauchten :

2,738	Grm.	Chlorcalcium	5,309	Silber;	Ca =	20,19
2,436	„	„	4,731	„	„ „	20,11
1,859	„	„	3,617	„	„ „	20,00
2,771	„	„	3,3885	„	„ „	20,03
2,240	„	„	4,3585	„	„ „	20,00.

Dumas betrachtet nur die drei letzten Versuche als stimmberechtigt; sie bestätigen Ca = 20.

Strontium. — Drei Versuche, wo anscheinend reines Chlorstrontium mit titrirter Silberlösung zersetzt wurde, gaben Sr = 43,93 bis 44,10. Sorgfältiger gereinigtes Chlorstrontium ergab aber Sr kleiner. Dieses wurde dargestellt durch Auflösen von 500 Grm. gut krystallisirten Chlorstrontiums, zweistündiges Kochen der mit 25 Grm. Schwefelsäure versetzten Lösung, Eindampfen des Filtrats, Lösen des Rückstands in siedender Salzsäure, Schmelzen des bei dem Erkalten dieser Lösung ausgeschiedenen Chlorstrontiums in Chlorwasserstoffgas. Für den zweiten und dritten Versuch war das Salz noch einmal, für den vierten abermals aus Salzsäure umkrystallisirt. Es brauchten :

3,137	Grm.	Chlorstrontium	4,280	Silber;	Sr =	43,65
1,982	„	„	2,705	„	„ „	43,64
3,041	„	„	4,142	„	„ „	43,79
3,099	„	„	4,219	„	„ „	43,84.

Eine neue Menge Chlorstrontium wurde gereinigt durch Lösen von 500 Grm. bereits mehrmals umkrystallisirtem Chlorstrontium, Zusatz von 25 Grm. Schwefelsäure zu der Lösung, dreitägiges Digeriren und zwölfstündiges Kochen der Flüssigkeit, Fällen des Chlorstrontiums aus dem Filtrat mittelst

Salzsäure, fünfmaliges Umkrystallisiren desselben aus siedender Salzsäure, Schmelzen in Chlorwasserstoffgas, welches zuletzt durch einen Strom trockener Kohlensäure verdrängt wurde. Von diesem Chlorstrontium brauchten :

3,356 Grm.	4,574	Silber;	Sr =	43,74
6,3645 „	8,667	„	„ „	43,80
7,131 „	9,712	„	„ „	43,79.

Von einer weiteren Quantität Chlorstrontium, die in der angegebenen Weise gereinigt war, wurde ein Theil zu dem ersten der folgenden Versuche verwendet, der andere noch einmal in der angegebenen Weise mittelst Schwefelsäure und Salzsäure behandelt und hiervon zu dem zweiten und dritten Versuch verwendet, und mit dem Rest dasselbe Reinigungsverfahren nochmals wiederholt und der vierte Versuch angestellt. Für jeden Versuch war das Chlorstrontium in Chlorwasserstoffgas geschmolzen. Es brauchten :

7,213 Grm.	Chlorstrontium	9,811	Silber;	Sr =	43,90
2,206 „	„	3,006	„	„ „	43,75
4,268 „	„	5,816	„	„ „	43,75
4,018 „	„	5,477	„	„ „	43,73.

Dumas setzt, in Uebereinstimmung mit den von Marignac erhaltenen Resultaten, Sr = 43,75.

Das geschmolzene Chlorstrontium erstarrt nicht krystallinisch, wie die Chlorverbindungen des Magnesiums, Calciums und Baryums, sondern zu einer glasartigen und bei völliger Reinheit ganz durchsichtigen Masse.

Blei. — Dumas hat mehrere Versuche darüber angestellt, wieviel Silber in titrirter Lösung bei der Zersetzung eines bekannten Gewichtes Chlorblei verbraucht wird. Die meisten Versuche waren durch den Umstand unsicher, dafs es sehr schwierig ist, wasserfreies und doch noch unzersetztes Chlorblei zu erhalten. Nach noch so langem Trocknen bei 250° enthält das Chlorblei noch etwas Wasser, welches es, unter gleichzeitiger Entwickelung von etwas Chlor-

wasserstoff und Bildung von etwas Bleioxychlorid, erst bei dem Schmelzen in einem Strome von trockener Kohlensäure verliert. Von Chlorblei, welches fein gepulvert 60 Stunden lang bei 250° getrocknet war, gaben 8,117 Grm. bei dem Schmelzen 0,0046 Wasser und 0,0004 Chlorwasserstoff. 8,700 Grm. Chlorblei, das 12 Stunden lang in einem Strom von trockenem Chlorgas erhitzt war, brauchten 6,750 Silber; eine gleiche Quantität dieses Chlorblei's gab bei dem Schmelzen 0,009 Wasser (inclusive der Correction für den entwichenen Chlorwasserstoff); das Aequivalentgewicht des Blei's berechnet sich hiernach zu 103,55. Dumas betrachtet es als sicher, dafs die früheren Bestimmungen, welche Pb = 103,5 ergaben, genau seien.

Ueber einen neuen Aether der schwefligen Säure;

von *L. Carius.*

Reiner Amylalkohol löst das Chlorür der trichlormethylschwefligen Säure beim Erwärmen sehr reichlich, und läfst es, wenn die Erhitzung nicht zu lange fortgesetzt wurde, beim Erkalten gröfstentheils wieder auskrystallisiren. Beim Kochen der Lösung entwickelt sich indefs Chlorwasserstoff, und wenn das Kochen in einem Apparate mit aufsteigendem Kühlrohr, das durch ein Trockenrohr beendigt ist, mehrere Tage fortgesetzt wird, so erhält man eine ölige Flüssigkeit, die ein Gemenge ist von schwefligsaurem Trichlormethylamyl, Amylalkohol, kleinen Mengen trichlormethylschwefliger Säure und einem Rückhalte von Chlorwasserstoff; die Bildung von Chloramyl konnte nicht wahrgenommen werden.

Die Flüssigkeit ist stark braungefärbt durch kohlige Substanzen, von denen sie sich nicht anders befreien läfst, als durch Destillation im raschen Strom von Kohlensäure, obgleich dabei ein sehr bedeutender Theil des Aethers zersetzt wird. Das nun farblose Destillat wird von dem Amylalkohol durch längeres Erwärmen auf 130° im Strome von Kohlensäure befreit, oder vortheilhafter dadurch, dafs man es mit seinem doppelten Volum starken Alkohols mischt, und den Aether durch ein dem angewandten Alkohol gleiches Volum Wasser abscheidet. Der Aether sammelt sich rasch unter der Lösung von Amylalkohol in verdünntem Aethylalkohol, die nur sehr geringe Mengen des Aethers löst. Man wascht in derselben Weise noch 3- bis 4mal, darauf mit Wasser und trocknet über Chlorcalcium.

Der von Amylalkohol ganz freie Aether ist eine farblose ölige Flüssigkeit, die erst bei gelindem Erwärmen schwach nach Amylalkohol riecht; er sinkt in Wasser rasch zu Boden (das spec. Gewicht eines etwas Amylalkohol haltenden Präparates betrug 1,104).

Die folgenden Resultate wurden durch Analyse eines durch Erhitzen im Kohlensäurestrom gereinigten, schwach gelblichen Aethers erhalten.

1) Verbrennung mit chromsaurem Blei bei vorgelegtem metallischem Kupfer :

Angewandt : 0,3545.

Erhalten : 0,3504 Kohlensäure und 0,1344 Wasser.

2) Verbrennung mit kohlensaurem Natron und Quecksilberoxyd :

Angewandt : 0,2650.

Gefunden : 0,2242 schwefelsaurer Baryt, 0,4135 Chlorsilber und 0,0034 Silber.

	Gefunden	Berechnet nach der Formel $O_2{}^{SO}_{CCl_3}, C_5H_{11}$
Kohlenstoff	26,96	26,72
Wasserstoff	4,21	4,08
Chlor	38,99	39,52
Schwefel	11,59	11,87
Sauerstoff	—	17,81
		100,00.

Das schwefligsaure Trichlormethylamyl zersetzt sich beim Erhitzen für sich schon gegen 150° unter Braunfärbung, kommt bei höherer Temperatur ins Sieden, und liefert neben Amylalkohol und schwefliger Säure übelriechende Dämpfe und wahrscheinlich Einfach-Chlorkohlenstoff, unter Zurücklassung von viel Kohle. Es ist ausgezeichnet durch seine grofse Beständigkeit; man kann es mit Wasser kochen, ohne dafs erhebliche Zersetzung stattfände; mit alkoholischem Kalihydrat gekocht liefert es Amylalkohol und neben kleinen Mengen von schwefligsaurem Salz trichlormethylschwefligsaures Kali (das im luftverdünnten Raum über Schwefelsäure getrocknete Salz gab beim Erhitzen schweflige Säure und Chlorkohlenoxydgas und hinterliefs 31,12 pC. Chlorkalium).

Mit Phosphorsuperchlorid erwärmt liefert der Aether Phosphoroxychlorid, Chloramyl und das Chlorür der trichlormethylschwefligen Säure, nach der Gleichung :

$$O_2{}^{SO}_{CCl_3}, C_5H_{11} + PCl_5 = \begin{matrix} O \\ Cl \end{matrix}\left\{\begin{matrix} SO \\ CCl_3 \end{matrix}\right. + ClC_5H_{11} + PCl_3O,$$

und entfernt sich also hierin von den bisher untersuchten Aethern der schwefligen Säure, welche mit Phosphorsuperchlorid Chlorthionyl liefern.

Ueber Ferrocyanwasserstoff;

von *A. Reimann* und *L. Carius.*

Ferrocyanwasserstoff in Lösung der Luft dargeboten giebt bekanntlich unter Sauerstoffaufnahme eine blaue Verbindung, von der Posselt*), indefs ohne nähere Angaben' sagt, sie sei Berlinerblau.

Die ausführlichere Untersuchung dieser blauen Substanz bot um so mehr Interesse, als dieselbe bei der Art der Färberei mit Berlinerblau, wo die Faser mit einer Lösung von Alaun, Blutlaugensalz und Schwefelsäure gebeizt der Luft ausgesetzt wird, die färbende Substanz ist. Aufserdem vermutheten wir, dafs die Entstehung der Substanz nicht durch eine blofse Sauerstoffaufnahme stattfinde, sondern dafs gleichzeitig, anfänglich vielleicht allein, Cyanwasserstoff abgegeben werde, ähnlich wie beim Kochen der Lösung von Ferrocyanwasserstoff **).

Zur Darstellung der Substanz wurde nach der Methode von Liebig dargestellte vollkommen reine und krystallisirte Ferrocyanwasserstoffsäure in absolutem Alkohol gelöst und die Lösung bei 24 bis 26° C. der langsamen Verdunstung

---

*) Diese Annalen XLII, 166.

**) Von dem hierbei entstehenden weifsen, an der Luft blauwerdenden Niederschlage sagt Posselt, er sei Eisencyanür; wir vermuthen, dafs derselbe ein Ferrocyaneisenwasserstoff sei und nach folgender Gleichung entstehe :

$$(Cy_6Fe_2H_4)_2 - (CyH)_6 = Cy_6Fe_2\left\{\begin{matrix}Fe_2\\H_2\end{matrix}\right.,$$

dafs ferner aus diesem weifsen Niederschlage durch Sauerstoffaufnahme unter Wasserbildung und Ueberführung eines Theils des Eisens in die Form wie im Eisenoxyd blaue Verbindungen entstehen.

an der Luft überlassen. Dabei bildete sich ein rein blauer, voluminöser Niederschlag, und zugleich konnte sehr deutlich der Geruch nach Blausäure wahrgenommen werden.

Um die Zersetzung noch mit mehr Sicherheit verfolgen zu können, wurden zwei etwa 500 CC. fassende Flaschen mit gewaschenem Sauerstoffgas gefüllt und in jede eine etwa gleiche Menge von reinem Ferrocyanwasserstoff, in starkem Alkohol gelöst, eingegossen, darauf die Flaschen luftdicht verschlossen. Die eine der Flaschen wurde bei 22 bis 26° stehen gelassen; die darin enthaltene anfänglich farblose Lösung bläute sich nach einigen Stunden schwach, war aber nach 12 Stunden noch vollkommen durchsichtig und erst nach etwa 8 Tagen hatte sich unter einer nun fast farblosen Flüssigkeit ein blauer Niederschlag gebildet. Die zweite Flasche wurde nach einander im Wasserbade auf 40°, 60° und 80° C. je 1 Stunde lang erwärmt; die Flüssigkeit hatte eine kaum dunklere blaue Farbe angenommen, als die in der ersten Flasche; beim Erhitzen auf etwa 95° aber entstand ein starker blauer Niederschlag und die Reaction war schon nach einigen Minuten beendigt. Aus beiden Flaschen wurden die farblos gewordenen Flüssigkeiten mit der Pipette abgehoben; sie gaben beide mit Eisenchlorid nur eine kaum sichtbare blaue Färbung, enthielten dagegen so reichlich Cyanwasserstoff, dafs derselbe bei etwa 30° abdestillirt und mit Leichtigkeit nachgewiesen werden konnte.

Die erhaltenen Niederschläge wurden gesammelt, erst mit Alkohol und dann mit Wasser gewaschen und bei 100° getrocknet. Die Substanz stellt ein lockeres blaues Pulver dar, von etwas hellerer Farbe als das gewöhnliche Berlinerblau, mit dem es aber in seinem Verhalten gegen Oxalsäure, Schwefelsäure, Alkalien und beim Erhitzen an der Luft vollkommen übereinstimmt. Mit Wasser zusammengerieben giebt es eine scheinbar klare blaue Flüssigkeit, aus der es sich

selbst nach längerem Kochen nicht abfiltriren läfst, sich aber nach mehrtägigem Stehen unverändert absetzt.

Die Resultate der Analyse dieser Substanz sind folgende :

1) Verbrennung mit chromsaurem Blei bei vorgelegtem metallischem Kupfer :

Angewandt : 0,4295.

Gefunden : 0,3195 Kohlensäure und 0,0879 Wasser.

2) Stickstoffbestimmung mit Natronkalk :

Angewandt : 0,2810; gefunden : 1,0400 Ammoniumplatinchlorid.

3) Eisenbestimmung :

Durch Glühen : Angewandt : 0,1245; gefunden : 0,0640 (35,98 pC. Fe) Eisenoxyd.

Durch Zersetzung mit Schwefelsäure und Fällung : Angewandt : 0,3450; gefunden : 0,1788 (36,27 pC. Fe) Eisenoxyd.

	Gefunden	Berechnet nach der Formel $Cy_{18}Fe_6Fe_8 + 24$ aq.
Kohlenstoff	20,29	20,07
Stickstoff	23,20	23,42
Eisen	36,13	36,43
Wasser	20,46	20,07
	100,08	100,00.

Die Substanz ist also Berlinerblau, und enthält aufser dem wahrscheinlich nur hygroscopischen Wasser keinen Wasserstoff. Ihre Entstehung, gleichviel ob bei gewöhnlicher oder erhöhter Temperatur, läfst sich veranschaulichen durch die Gleichung :

$$(Cy_6Fe_2H_4)_7 + O_2 = (HCy)_{24} + (OH_2)_2 + Cy_{18}Fe_6Fe_8.$$

Nach dem Trocknen bei 125⁰ hatte die Substanz noch 4,25 pC. Wasser verloren, von dem sie an der Luft aber sehr bald noch mehr wieder aufnahm; bei 150⁰ begann eine geringe Zersetzung.

Ueber das specifische Gewicht von Dämpfen bei sehr hohen Temperaturen;

von *H. Sainte-Claire Deville* und *L. Troost**).

Die Bestimmung des specifischen Gewichtes von Dämpfen schwerflüchtiger Körper ist für die Hülfsmittel, welche die Physik bis jetzt bot, fast unmöglich; doch ist sie von grofsem Interesse für die Chemiker, welchen sie Beweise dafür abgeben könnte, dafs gewisse allgemeine Gesetze für alle Temperaturen als geltend angesehen werden können. Die höchsten Temperaturen, für welche man das spec. Gewicht von Dämpfen bestimmt hat, übersteigen nicht viel 500°; solche Temperaturen wurden in den Untersuchungen von Dumas und Mitscherlich angewendet**). Es ist uns, nach sehr vielen Versuchen, gelungen, die drei grofsen Schwierigkeiten, welche unsere Vorgänger hinderten für höhere Temperaturen Bestimmungen auszuführen, zu überwinden; diese Schwierigkeiten liegen in der Wahl des Materials der Gefäfse, in der Erzielung einer constanten Temperatur für die Dauer des Versuches, und endlich in der Bestimmung der Temperatur selbst.

---

*) Compt. rend. XLIX, 239.

**) In Malaguti's *Traité de chimie* findet sich die Angabe, dafs Bineau das spec. Gewicht des Schwefeldampfes bei 1000° = 2,218 gefunden. Wir haben fast alle wissenschaftlichen Zeitschriften und das genannte Buch selbst durchsucht, um die Beschreibung der von Bineau angewendeten Apparate und Verfahrungsweisen kennen zu lernen, doch ohne Erfolg. Wir müssen es somit aufrichtig bedauern, weiter Nichts über eine Untersuchung sagen zu können, deren Genauigkeit durch den Namen des Urhebers verbürgt wird; wir sind selbst auf die Vermuthung gekommen, Bineau möge nur aus den für niedrigere Temperaturen gefundenen Resultaten die richtige Zahl 2,218 für 1000° gefolgert haben.

Die Gefäfse, deren wir uns bedienen, bestehen aus Porcellan, und sie haben die Form eines Ballons von 280 CC. Inhalt und mit engem Hals; Herr G o s s e, von Bayeux, hat sie uns mit grofser Zuvorkommenheit in der sorgfältigsten Weise anfertigen lassen. Ein solcher Ballon läfst sich in unvollkommener Weise mittelst eines kleinen, aus Porcellan bestehenden Cylinders von 1 bis 2^{mm} Durchmesser verschliefsen, welcher sich in den engen Hals des Ballons fest einstecken läfst. Am Schlufs des Versuches bringt man das hervorstehende Ende dieses Cylinders mittelst des Knallgasgebläses zum Schmelzen, wodurch er an das Ende des Halses anschmilzt und dieser vollständig und luftdicht abgeschlossen wird.

Der Porcellanballon wird in einem eisernen Destillationsgefäfs erhitzt, dessen Einrichtung wir schon früher*) beschrieben haben und in welchem man mittelst Metalldämpfen eine constante Temperatur hervorbringt, gerade so wie wenn man einen abgeschlossenen Raum mittelst Wasserdämpfen auf 100° erhitzen wollte, oder wie wir früher**) mittelst der Dämpfe aus siedendem Quecksilber oder siedendem Schwefel die constanten Temperaturen 350° oder 440° erhielten. Bei den Versuchen, deren Resultate wir jetzt mittheilen, wendeten wir die Dämpfe aus siedendem Cadmium (860°) oder siedendem Zink (1040°) an. Wir haben in dieser Weise ganz constante Temperaturen erhalten, wie wir uns durch die empfindlichsten Hülfsmittel überzeugen konnten.

Wir haben uns davon, die Temperaturen ganz scharf zu bestimmen, in der Weise frei gemacht, dafs wir immer mit Gefäfsen aus derselben Substanz und von demselben Inhalt

*) Vgl. diese Annalen CV, 213.

**) Vgl. daselbst.

operirten, in welchen wir nacheinander Joddampf*) und dann den Dampf des zu untersuchenden Körpers enthalten sein liefsen. Wir erhalten auf diese Art mit grofser Schärfe das Verhältnifs der spec. Gewichte dieser beiden Dämpfe, für deren einen, den Joddampf, das spec. Gewicht von unseren Vorgängern und von uns selbst mit grofser Genauigkeit festgestellt ist. Durch diesen Kunstgriff wird es ganz unnöthig gemacht, die Temperatur zu bestimmen.

Wir können in dieser kurzen Mittheilung weder unsere Apparate noch unsere Operationsmethoden beschreiben; wir müssen uns mit der Bemerkung begnügen, dafs wir möglichst bei Dumas' Verfahrungsweise stehen geblieben sind und nur da uns Abweichungen erlaubten, wo die besonderen Umstände, unter welchen unsere Versuche angestellt wurden, diese nothwendig machten.

Wir theilen hier einige der hauptsächlichsten Zahlenresultate unserer Versuche mit.

Schwefel. — Bei 860° **) ist das spec. Gewicht seines Dampfes schon = 2,2; aber damit diese Zahl definitiv angenommen werden könne, mufste nachgewiesen werden, dafs sie bei noch höherer Steigerung der Temperatur sich nicht mehr ändert***). Letzteres ist nun in der That der Fall;

---

*) Joddampf wendeten wir für diese Art von thermometrischen Bestimmungen an der Stelle von atmosphärischer Luft an, weil der erstere etwa 9 mal dichter als die letztere ist und die Wägungsfehler somit weniger einflufsreich sind.

**) Diese Zahlen sind berechnet aus der scheinbaren Ausdehnung, welche die Luft oder der Joddampf in dem Porcellangefäfse zeigt; das Volum des letzteren nimmt auch bei den höchsten Temperaturen kaum merklich zu.

***) Wir schliefsen aus den schönen Untersuchungen von Cahours, dafs man die Bestimmung des spec. Gewichtes eines Dampfes nur dann als eine definitiv gültige betrachten kann, wenn zwei für hinreichend weit unter einander abstehende Temperaturen

denn wir haben für 1040° dieselbe Zahl gefunden, welche durch mehr als 12 übereinstimmende Versuche festgestellt ist. Man kann somit mit aller Sicherheit sagen, dafs 1 Aeq. Schwefel (16) denselben Raum im Dampfzustand erfüllt, wie 1 Aeq. Sauerstoff (8).

Selen. — Der Selendampf zeigt dieselben Anomalien wie der Schwefeldampf. Das spec. Gewicht des Selendampfes ist bei 860° = 8,2, bei 1040° nur = 6,37; erst über 1200 oder 1400° darf man hoffen es constant zu finden. Neue, auf andere Principien gegründete Apparate, die bis für die höchsten Temperaturen sich brauchen lassen und mit deren Construction wir eben beschäftigt sind, werden uns ohne Zweifel gestatten, zur Zahl 5,44 zu kommen, welche die Theorie und die Analogie des Selens mit dem Schwefel erwarten läfst.

Phosphor. — Das spec. Gewicht des Phosphordampfes ist bei 1040° = 4,5 (es berechnet sich zu 4,4), entsprechend 1 Volum für das allgemein angenommene Aequivalentgewicht dieses Körpers.

---

ausgeführte Versuche übereinstimmende Resultate geben. Somit ist ein einzelner Versuch unzureichend; d. h. man kann das spec. Gewicht eines Dampfes nur dann als festgestellt betrachten, wenn es oberhalb der Temperatur bestimmt wurde, von welcher an der Dampf sich wie ein Gas ausdehnt und den Ausdehnungscoëfficienten 0,00367 besitzt. Nur dann sind die Zahlen vergleichbar und können sie zur Prüfung des Gay-Lussac'schen Volumgesetzes angewendet werden. Wir müssen indessen hier zahlreicher Versuche erwähnen, wo sich allerdings ein constanter störender Umstand geltend machte, der für das Quecksilber eine sonderbare Ausnahme von dieser Regel darthut. Veranlafst, für den Augenblick unsere Versuche zu unterbrechen, wollen wir dieses, in der Folge sich vielleicht nicht bestätigende, Resultat hier anführen, um uns zu entschuldigen, dafs wir für diesen so wichtigen Körper hier noch keine Zahlen gegeben haben. Wir behalten uns vor, diese Untersuchungen nächstens wieder aufzunehmen.

Cadmium. — Das spec. Gewicht des Dampfes wurde für 1040° = 3,94 gefunden; für eine Condensation auf 2 Volume berechnet es sich zu 3,87.

Chlorammonium. — Für 1040° wurde das spec. Gewicht des Dampfes = 1,01 gefunden; eine Condensation auf 8 Volume entspräche 0,92.

Bromaluminium: Beobachtetes spec. Gewicht des Dampfes: 18,62; für eine Condensation auf 2 Volume berechnetes: 18,51.

Jodaluminium: Beobachtetes spec. Gewicht des Dampfes: 27,0; für eine Condensation auf 2 Volume berechnetes: 27,8.

Die spec. Gewichte der Dämpfe der beiden letzteren Substanzen sind abgeleitet aus Versuchen, die im Dampf von siedendem Schwefel angestellt wurden. Das Jodaluminium besitzt eine sonderbare Eigenschaft, aus welcher hervorgeht, dafs die zwei es zusammensetzenden Elemente nur durch sehr schwache Verwandtschaft zusammengehalten werden. Es schmilzt bei 125° und siedet bei 350°. Bei der letzteren Temperatur verhält sich sein Dampf so, wie wenn er freies Aluminium in einem besonderen Zustande enthielte; er entzündet sich an der Luft in Berührung mit einem brennenden Körper, und giebt dabei Jod und Thonerde. Mit Sauerstoff in einem starken Gefäfse gemengt, detonirt dieser Dampf lebhaft, wenn man einen electrischen Funken durchschlagen läfst oder bei Annäherung einer Kerzenflamme, ähnlich wie es ein Gemenge eines brennbaren Gases mit Sauerstoff thut. Es ist klar, dafs die Elemente des Jodaluminiums hier in diesen besonderen Zustand übergeführt sind, welcher für alle zusammengesetzten Körper bei der Einwirkung einer hinreichend hohen Temperatur eintritt und welchen der Eine von uns als das Zerfallen chemischer Verbindungen in der Wärme bezeichnet hat*).

*) Vgl. diese Annalen CV, 383. *D. R.*

Ueber die Zersetzung des Alloxans durch Einwirkung der Cyanüre;

von *Adolph Strecker*.

Gelesen vor der Videnskabs-Selskab in Christiania den 3. December 1858.)

Die chemischen Handbücher enthalten zwei verschiedene Angaben über das Verhalten des Alloxans zu Cyanverbindungen. In der älteren (Handwörterbuch der Chemie, Artikel *Dialursäure*, bearbeitet von Will) derselben ist angeführt, dafs eine Lösung vou Alloxan auf Zusatz von Cyankalium Krystalle von *dialursaurem Kali* abscheidet, was durch reducirende Wirkung des Cyankaliums erklärt wird. In neuerer Zeit haben Rosing und Schischkoff*) aus Alloxan durch Behandlung mit Cyanammonium einen als *Oxalan* bezeichneten krystallinischen Körper erhalten, dem sie die Formel $C_{30}H_{26}N_{14}O_{30}$ gaben; Liebig**) hat bald darauf Analysen desselben Körpers mitgetheilt, welche von denen Schischkoff's und Rosing's hinsichtlich des Gehalts an Stickstoff abweichen, und zugleich darauf aufmerksam gemacht, dafs man die Bildung des Oxalans als Reaction auf Alloxan anwenden könne. Liebig hat keine Formel aus seinen Analysen abgeleitet; doch zeigen diese bestimmt, dafs die schon ihrer Complicirtheit wegen unwahrscheinliche Formel von Rosing und Schischkoff nicht richtig sein kann.

Einige Versuche, welche ich mit Alloxan, Blausäure und Ammoniak anstellte, gaben mir bald den Schüssel zur Erklärung der merkwürdigen Verwandlung des Alloxans, und

---

*) Diese Annalen CVI, 255.

**) Ebendaselbst CVIII, 126.

die in der Folge vorgenommene ausführliche Untersuchung führte zu folgenden Resultaten.

Versetzt man eine verdünnte Lösung von Alloxan erst mit Blausäure und hierauf mit Ammoniak, so scheidet sich fast augenblicklich, oder nach sehr kurzer Zeit, ein weifser Niederschlag ab, das sogenannte *Oxalan*. Das Filtrat wird durch Zusatz von Silberlösung augenblicklich geschwärzt; nach dem Ansäuern desselben mit Salpetersäure erhält man dagegen einen reichlichen Niederschlag von Cyansilber. Ich beobachtete hierbei vorerst, dafs man selbst bei Anwendung geringer Mengen von Blausäure eine bedeutende Quantität von Oxalan niederschlagen kann, und dafs trotzdem das Filtrat stets die Reactionen auf Cyanwasserstoffsäure liefert. Ein quantitativer Versuch zeigte mir endlich, dafs die Menge der Blausäure bei der Bildung des Oxalans keine wesentliche Veränderung erleidet; eine Alloxanlösung, die mit 10 CC. Blausäure von 1,864 pC. Gehalt versetzt worden war, gab nach dem Abfiltriren des ansehnlichen Niederschlags von Oxalan, mit Salpetersäure und salpetersaurem Silberoxyd versetzt, einen Niederschlag von 0,893 Grm. Cyansilber, was 0,180 Grm. Blausäure entspricht.

Die Blausäure wirkt hiernach auf das Alloxan in einer Weise ein, welche sich mit der Wirkung der Fermente vergleichen läfst; sie veranlafst eine Zersetzung des Alloxans, ohne selbst in die Verbindung einzutreten. Es ist bekannt, dafs das Cyankalium auf ähnliche Art die Verwandlung des Benzoylwasserstoffs in das polymere Benzoïn bewirkt.

Fällt man das Oxalan aus einer ziemlich concentrirten Lösung von Alloxan, so entsteht ein weit reichlicherer Niederschlag, wenn man dieselbe Lösung nach dem Verdünnen mit Wasser anwendet. Der Niederschlag ist jedoch in diesem Falle nicht homogen, sondern er enthält neben Oxalan einen an der Luft sich röthenden Körper beigemengt, der in kochen-

dem Wasser unter Verschwinden der Färbung sich löst. Diese Lösung färbt sich jedoch an der Luft leicht wieder roth; sie giebt mit Chlorcalcium allein keinen Niederschlag, auf Zusatz von Ammoniak bilden sich jedoch röthlich gefärbte Flocken, die beim Kochen erst farblos werden und sich hierauf in ein wenig voluminöses, krystallinisches Pulver verwandeln, das in Essigsäure leicht und ohne Aufbrausen löslich ist. Diesen Eisenschaften nach konnte der in kochendem Wasser leichter lösliche Körper *dialursaures Ammoniak* sein; in der That gab die warme Lösung auf Zusatz von essigsaurem Kali einen reichlichen Niederschlag von dialursaurem Kali, das durch seine Schwerlöslichkeit und andere Eigenschaften leicht zu erkennen ist. Ich habe endlich noch durch die Bildung eines krystallinischen Niederschlags von Alloxantin, auf Zufügen von Alloxan zu der angesäuerten Lösung des zu prüfenden Körpers, mich überzeugt, dafs derselbe Dialursäure enthält.

Oxalan und Dialursäure sind jedoch nicht die einzigen Producte der Zersetzung des Alloxans; in concentrirter Lösung bemerkt man ein Aufbrausen, durch Kohlensäure bewirkt; in verdünnten Lösungen geht beim Erwärmen eine ansehnliche Menge von Kohlensäure oder kohlensaurem Ammoniak über.

Meine Analysen des Oxalans bestätigten die schon von Liebig gemachte Bemerkung, dafs der Stickstoffgehalt des Körpers von Rosing und Schischkoff nicht genau bestimmt worden war, während in Bezug auf Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt eine Uebereinstimmung stattfindet.

Die Analysen ergaben nämlich :

	Rosing u. Schischkoff				Liebig			Strecker
Kohlenstoff	27,7	27,5	27,3	27,0	26,3	27,2	27,7	27,7
Wasserstoff	4,4	4,1	4,0	4,0	4,0	4,1	4,2	3,8
Stickstoff	30,3	30,1	—	—	32,6	32,4	32,4	32,4
Sauerstoff	—	—	—	—	—	—	—	—

Die einfachste aus letzteren Analysen abzuleitende Formel ist :

$$C_6H_5N_3O_6,$$

welche in 100 Theilen verlangt :

C_6	36	27,5
H_5	5	3,8
N_3	42	32,1
O_6	48	36,6
	131	100,0.

Die Zersetzung des Alloxans erklärt sich hiernach durch folgende Gleichung *) :

Alloxan	$C_8H_2N_2O_8$	=	$C_6H_5N_3O_6$	Oxalan
Alloxan	$C_8H_2N_2O_8$		$C_8H_4N_2O_8$	Dialursäure
Wasser	H_2O_2		C_2O_4	Kohlensäure
Ammoniak	H_3N			
	$C_{16}H_9N_5O_{18}$		$C_{16}H_9N_5O_{18}$.	

Die Eigenschaften des Oxalans habe ich im Allgemeinen mit den von Rosing und Schischkoff angegebenen übereinstimmend gefunden. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich jedoch nicht unter Zersetzung, sondern es wird durch Zusatz von Wasser wieder unverändert aus der Lösung gefällt, und die Formel $C_{22}H_{18}N_{12}O_{26}$, welche Rosing und Schischkoff für den aus der Lösung des Oxalans in

*) Rosing und Schischkoff sprachen schon die Vermuthung aus, das von ihnen angewendete Cyanammonium habe nur durch sein Ammoniak gewirkt, *weil in dem Oxalan das Verhältnifs von Kohlenstoff zu Sauerstoff dasselbe sei, wie im Alloxan.* Der hier angeführte Grund ist jedoch nicht stichhaltig; in der That könnte die Bildung des Oxalans auch unter Eintreten der Elemente der Blausäure stattfinden, wie folgende Gleichung zeigt :

$$3\,(\underbrace{C_8H_2N_2O_8}_{\text{Alloxan}}) + \underbrace{C_4H_2N_2}_{\text{Blausäure}} + \underbrace{H_6N_2}_{\text{Ammoniak}} + 4\,HO = \underbrace{2\,C_6H_5N_3O_6}_{\text{Oxalan}} + \underbrace{2\,C_8H_4N_2O_8}_{\text{Dialursäure.}}$$

Da jedoch meine Versuche zeigen, dafs die Blausäure unverändert bleibt, sowie dafs Kohlensäure auftritt, so ist diese Bildungsgleichung zu verwerfen.

Schwefelsäure durch Wasser gefällten Körper geben, ist eben so unrichtig, wie die, welche sie dem Oxalan gaben. Die Eigenschaften des Niederschlags fand ich übereinstimmend mit denen des ursprünglichen Oxalans, und der Stickstoffgehalt desselben wurde durch eine Analyse zu 32,0 pC., wie in dem Oxalan, bestimmt.

Ich will hier gleich auch des anderen Productes erwähnen, welches beim Auflösen des Oxalans in concentrirter Schwefelsäure nach Rosing und Schischkoff sich bilden soll und aus der Mutterlauge nach einiger Zeit in farblosen grofsen Krystallen sich abscheidet. Sie geben ihm die Formel $C_{16}H_{10}N_4O_{18}$. Dasselbe ist offenbar nur *Alloxantin*, und in der That stimmt die Analyse desselben sehr nahe mit den älteren Analysen des Alloxantins von Wöhler und Liebig*) überein; am genauesten pafst die Formel $C_{16}H_6N_4O_{16} + 3$ aq.

	Berechnet	Rosing u. Schischkoff	Wöhler u. Liebig
C_{16}	30,7	30,9	30,2
H_9	2,9	3,3	3,1
N_4	17,9	17,2	17,7
O_{19}	48,5	—	—
	100,0.		

Das Auftreten von Alloxantin erklärt sich leicht dadurch, dafs dem Präparate von Rosing und Schischkoff dialursaures Ammoniak beigemengt war (wodurch auch der von ihnen niedriger gefundene Stickstoffgehalt des Oxalans seine Erklärung finden könnte, da das dialursaure Ammoniak nur 26 pC. Stickstoff enthält), welches in saurer Lösung bekanntlich mit der Zeit in Alloxantin übergeht.

Der im Vorhergehenden als Oxalan beschriebene Körper läfst sich als das Amid der Oxalursäure betrachten und würde hiernach *Oxaluramid* benannt werden können. Beim

---

*) Diese Annalen XXVI, 264.

Auflösen in kaltem Kali verwandelt er sich in Ammoniak und oxalursaures Kali, welches letztere jedoch bald weiter in Oxalsäure und Harnstoff übergeht. Es ist wahrscheinlich, dafs man dasselbe auch durch Einwirkung von wasserfreiem Ammoniak auf Parabansäure erhalten würde.

$$\underbrace{C_6H_2N_2O_6}_{\text{Parabansäure.}} + NH_3 = \underbrace{C_6H_5N_3O_6}_{\text{Oxaluramid.}}$$

Die Beobachtung von Rosing und Schischkoff, dafs $^2/_3$ des Kohlenstoffgehalts des Oxalans beim Kochen mit Kali in Oxalsäure übergehen, sowie dafs man bei fortgesetztem Kochen mit Wasser oxalursaures Ammoniak und Oxalsäure erhalte (neben Harnstoff, der übersehen wurde), findet ihre einfache Erklärung durch die neue Formel:

$$\underbrace{C_6H_5N_3O_6}_{\text{Oxaluramid.}} + 4HO = \underbrace{C_4H_2O_8}_{\text{Oxalsäure.}} + H_3N + \underbrace{C_2H_4N_2O_2}_{\text{Harnstoff.}}$$

$$\underbrace{C_6H_5N_3O_6}_{\text{Oxaluramid.}} + 2HO = \underbrace{C_6H_4N_2O_8 + NH_3}_{\text{Oxalursaures Ammoniak.}}$$

Das oxalursaure Ammoniak zerfällt aber zum Theil selbst weiter in oxalsaures Ammoniak und Harnstoff.

Aehnliche Verbindungen, in welchen Wasserstoff zum Theil durch Methyl, Aethyl, Amyl, Phenyl und andere Radicale vertreten ist, lassen sich sehr leicht aus einer mit Blausäure vermischten Alloxanlösung durch Zufügen der betreffenden Amidbasen darstellen. Versetzt man eine solche Alloxanlösung mit Aethylamin, so scheidet sich sehr bald ein krystallinischer, dem Oxaluramid ähnlicher Niederschlag ab; dasselbe findet auf Zusatz von Anilin oder Toluïdin und wie es scheint aller stärkeren Amidbasen statt; dagegen habe ich auf Zusatz von Piperidin (einer Imidbase) keine Fällung erhalten. Das durch Anilin erhaltene Product zeigte sich mit dem von Laurent und Gerhardt durch Erhitzen von Parabansäure mit Anilin zuerst dargestellten *Phenyloxaluramid* identisch. Wenn wir die Parabansäure durch das

Schema : $\left.\begin{matrix} C_4O_4 \\ C_2O_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2$ darstellen, so erhalten diese Producte folgende rationelle Formeln :

$$\left.\begin{matrix} C_4O_4 \\ C_2O_2 \\ H_5 \end{matrix}\right\} N_3 \qquad \left.\begin{matrix} C_4O_4 \\ C_2O_2 \\ H_4 \\ C_4H_5 \end{matrix}\right\} N_3 \qquad \left.\begin{matrix} C_4O_4 \\ C_2O_2 \\ H_4 \\ C_{12}H_5 \end{matrix}\right\} N_3$$

Oxaluramid. Aethyloxaluramid. Phenyloxaluramid.

Fügt man zu der mit wenig Blausäure versetzten Alloxanlösung essigsaures Kali, oder kohlensaures Kali bis zur schwach alkalischen Reaction, so findet eine der obigen ähnliche Zersetzung statt; unter Wärmeentwickelung scheidet sich sehr bald *dialursaures Kali* ab, und die Lösung enthält *oxalursaures Kali*, welches beim Eindampfen krystallisirt. Die Verwandlung ist vollständig und die beiden krystallinischen Producte sind sehr leicht von einander zu trennen. Wendet man essigsaures Kali an, so bemerkt man gleichwohl ein heftiges Aufbrausen, bewirkt durch die bei der Zersetzung freiwerdende Kohlensäure; bei Anwendung von kohlensaurem Kali entweicht aufserdem die darin enthaltene Säure als Gas.

Zur Darstellung der Producte ist es vortheilhafter, kohlensaures Kali anzuwenden; man setzt dieses in ziemlich concentrirter Lösung so lange zu, als Aufbrausen stattfindet, oder bis die Flüssigkeit eine schwach alkalische Reaction angenommen hat. Das reichlich sich abscheidende dialursaure Kali ist meistens gelblich gefärbt, läfst sich aber durch Auflösen in *kalter* Kalilauge und Fällen durch schwaches Uebersättigen mit Essigsäure farblos erhalten. An der Luft färbt es sich jedoch, besonders beim Trocknen, leicht wieder röthlich. Die Reactionen des so dargestellten dialursauren Kali's stimmten mit den bekannten Reactionen dieses Salzes überein.

Hr. Mosling erhielt bei der Analyse des bei 120° getrockneten Salzes (wobei es sein Gewicht kaum merklich veränderte) folgende Resultate :

0,2920 Grm. gaben im Platinschiff verbrannt 0,2481 Grm. Kohlensäure (im Kaliapparat) und 0,0526 Grm. Wasser;

0,3700 Grm. gaben 0,1995 Grm. salpetersaures Kali;

0,1542 „ verbrauchten nach dem Glühen mit Natronkalk 16,5 CC. $^1/_{10}$ Normal-Schwefelsäure.

Diese Resultate führen zu der Formel $C_8H_8KN_2O_8$:

	Berechnet		Gefunden
Kohlenstoff	48	26,4	26,4
Wasserstoff	3	1,6	2,0
Stickstoff	28	15,4	15,0
Kalium	39	21,4	20,8
Sauerstoff	64	35,2	—
	182	100,0.	

Die von dem dialursauren Kali abfiltrirte Lösung gab nach dem Einengen im Wasserbad eine Menge farbloser Krystallblättchen, die sich als oxalursaures Kali auswiesen. Bei der Analyse derselben erhielt Hr. Mosling von :

0,3388 Grm. Substanz beim Verbrennen im Platinschiff 0,2192 Grm. Kohlensäure (im Kaliapparat) und 0,0562 Grm. Wasser;

0,4970 Grm. Substanz 0,1990 Grm. kohlensaures Kali;

0,2253 „ „ 0,5730 „ Platinsalmiak.

Die Resultate stimmen mit der Formel $C_6H_8KN_2O_8$ überein :

	Berechnet		Gefunden
Kohlenstoff	36	21,2	21,3
Wasserstoff	3	1,8	1,8
Stickstoff	28	16,5	16,0
Kalium	39	22,9	22,7
Sauerstoff	64	37,6	—
	170	100,0.	

Das oxalursaure Kali ist in kaltem Wasser schwer löslich, reichlich in kochendem Wasser. Die warme Lösung giebt mit Chlorcalcium keinen Niederschlag; auf Zusatz von Ammoniak entsteht ein voluminöser weifser Niederschlag, der beim Verdünnen mit Wasser sich löst. Beim Kochen fällt oxalsaurer Kalk nieder.

Die Verwandlnng des Alloxans durch die Einwirkung der Blausäure bei Gegenwart von Alkalien entspricht genau der oben betrachteten; man hat hier die Zersetzungsgleichung :

$$2\,\underbrace{C_8H_2N_2O_8}_{\text{Alloxan.}} + 2\,HO + 2\,KO = \underbrace{C_8H_3KN_2O_8}_{\text{dialurs. Kali.}} + \underbrace{C_6H_3KN_2O_8}_{\text{oxalurs. Kali.}} + 2\,CO_2$$

In beiden Fällen verwandelt der Wasserstoff des Wassers einen Theil des Alloxans in Dialursäure, während der Sauerstoff eine gleiche Menge von Alloxan zu Kohlensäure und Parabansäure oxydirt; die Parabansäure bildet bei Gegenwart von Ammoniak *Oxaluramid*, bei Gegenwart von Alkalien *oxalursaures Salz.*

Ferrocyankalium und *Ferridcyankalium* zeigen, wenn sie rein sind, nicht diese Einwirkung auf Alloxan; auf Zusatz von Ammoniak oder kohlensaurem Kali bildet sich kein Niederschlag. Diefs ist jedoch der Fall, sobald Spuren von Cyankalium beigemengt sind, wie diefs in käuflichem Blutlaugensalz häufig der Fall ist. Da man bis jetzt kein einfaches Mittel kennt, Cyankalium neben den Cyaneisenverbindungen nachzuweisen, so liefse sich eine Alloxanlösung dazu gebrauchen.

Zum Schlusse noch die Bemerkung : Sollte die giftige Wirkung der Blausäure auf das Blut der Wirbelthiere nicht vielleicht auf einem ähnlichen zersetzenden Einflufs auf Bestandtheile des Blutes beruhen, wie wir sie bei dem Alloxan jetzt kennen? Sobald ich Gelegenheit dazu habe, will ich versuchen, durch Versuche mit Blut diese Idee näher zu prüfen.

Chemische Untersuchung der Vulpinsäure (aus Cetraria vulpina);

von *Franz Möller* und *Adolph Strecker*.

(Gelesen vor der Videnskabs-Selskab in Christiania den 3. December 1858 und den 3. Juni 1859.)

Die genauere Untersuchung der characteristischen Bestandtheile der Flechten gehört der neueren Zeit an, in der Schunk, Rochleder und Held, Schnedermann und Knop, vor allen aber Stenhouse diese interessanten Stoffe näher erforscht haben. Zu den am frühesten isolirten „Flechtenstoffen" gehört die *Vulpinsäure*, welche Bebert*) aus *Cetraria vulpina* isolirte, aber so unvollkommen beschrieb, dafs Gerhardt, in seinem *Traité de chimie organique*, sie mit der *Chrysophansäure* für identisch hält. Dieselbe Säure wurde später von P. Möller nebst mehreren anderen Flechtenstoffen einer Untersuchung unterworfen, deren Resultate der Versammlung der scandinavischen Naturforscher in Stockholm vorgelegt wurden. Diese Mittheilungen bezogen sich jedoch hauptsächlich auf das Vorkommen sowie die Darstellung dieser Stoffe, während die Zusammensetzung, die chemischen Eigenschaften und die Verwandlungen der Säure nicht beschrieben sind. Da die Cetraria vulpina (Lichen vulpinus Linné) in Norwegen öfters gesammelt wird, weil sie vermengt mit Krähenaugen als Wolfsgift benutzt wird, so war es uns leicht, eine zur genaueren Untersuchung ausreichende Menge der Säure uns zu verschaffen.

---

*) Journ. de Pharm. XVII, 696 (1831).

Vulpinsäure.

Zur Darstellung der Vulpinsäure wandten wir mit gutem Erfolg die schon mehrfach, namentlich auch von Stenhouse befolgte Maceration mit einer dünnen Kalkmilch an. Wir übergossen 1 Th. der Flechte mit 20 Th. lauwarmem Wasser, setzten etwas Kalkmilch zu und colirten nach 6stündigem Stehen; mit der halben Menge von Wasser und Kalkmilch zogen wir nach dem Coliren des ersten Aufgusses den Rückstand aus. Eine dreimalige Behandlung erwiefs sich nicht lohnend. Die vereinigten Auszüge wurden mit Salzsäure schwach übersättigt, wobei ein hellgelber flockiger Niederschlag in reichlicher Menge sich abscheidet. Der Niederschlag wurde auf Leinwand gesammelt und mit kaltem Wasser ausgewaschen.

Die Anwendung von kochendem oder sehr heifsem Wasser fanden wir bei dem Ausziehen der Flechte nachtheilig, weil der durch Salzsäure hervorgebrachte Niederschlag sich nicht absetzte, so dafs die Flüssigkeit unklar selbst durch dichte Filter ging und diese bald verstopfte.

Der gelbe Niederschlag besteht, abgesehen von etwas Chlorophyll und einem harzartigen Körper, wesentlich aus Vulpinsäure, und es gelingt leicht, diese durch Umkrystallisiren aus kochendem starkem Spiritus oder aus Aether rein zu erhalten.

Die Vulpinsäure scheidet sich beim Erkalten der ätherischen Lösung in durchsichtigen gelben Nadeln ab; beim langsamen Verdampfen ihrer ätherischen Lösung gewinnt man sie in ziemlich voluminösen, gut ausgebildeten Krystallen des monoklinometrischen Systems, die durchsichtig und nahezu von der Farbe des rhombischen Schwefels sind.

In Wasser ist die Säure selbst in der Kochhitze so gut wie unlöslich; verdünnter Weingeist löst sie spurweise und man bedarf ansehnlicher Mengen von kochendem absolutem

Alkohol, um sie zu lösen; beim Erkalten scheidet sich der gröfste Theil des Gelösten wieder ab. Leichter als in Alkohol löst sie sich in Aether, aber das beste Lösungsmittel für sie ist Chloroform, das sehr grofse Mengen der Säure aufzunehmen im Stande ist. Wir haben daher auch mehrmals Chloroform zum Ausziehen der Flechte angewendet und auf diese Art leicht und äufserst rasch den gröfsten Theil der Vulpinsäure aus der Flechte in Lösung, und durch Verdunsten in krystallisirter Form erhalten. Ein kleiner Theil der Säure blieb jedoch ungelöst, wahrscheinlich in salzartiger Verbindung in der Flechte zurück; der überwiegende Theil der Säure ist jedoch in der Flechte in freiem Zustand enthalten.

Die Vulpinsäure schmilzt beim Erhitzen über 100° leicht und erstarrt beim Erkalten wieder krystallinisch; beim stärkeren Erhitzen zersetzt sie sich unter Entwickelung eines gelben Rauchs, der sich theils in braunen Tropfen, theils als gelbes Pulver absetzt, unter Hinterlassung eines nicht bedeutenden verkohlten Rückstandes.

Die Analyse der Säure ergab folgende Resultate :

Die Säure verlor beim Erhitzen auf 100° nicht an Gewicht.

I. 0,3294 Grm. Substanz gaben bei der Verbrennung im Sauerstoffstrom mit Kupferoxyd 0,8565 Grm. Kohlensäure und 0,1315 Grm. Wasser;

II. 0,2403 Grm. gaben ebenso 0,6220 Grm. Kohlensäure und 0,0930 Grm. Wasser;

III. 0,2207 Grm. gaben ebenso 0,5715 Grm. Kohlensäure und 0,0860 Grm. Wasser;

IV. 0,1846 Grm. gaben ebenso 0,4760 Grm. Kohlensäure und 0,0705 Grm. Wasser.

Diese Analysen geben auf 100 Theile berechnet :

	I.	II.	III.	IV.
Kohlenstoff	70,9	70,6	70,6	70,4
Wasserstoff	4,4	4,3	4,3	4,3
Sauerstoff	24,7	25,1	25,1	25,3
	100,0	100,0	100,0	100,0.

Bei Berücksichtigung des aus der Analyse der Salze abgeleiteten Aequivalents berechnet sich hieraus die Formel :

$$C_{38}H_{14}O_{10},$$

welche nahe mit dem Mittel der Analysen übereinstimmt.

	Berechnet		Gefunden im Mittel
C_{38}	228	70,8	70,6
H_{14}	14	4,3	4,3
O_{10}	80	24,9	25,1
	322	100,0	100,0.

Verbindungen der Vulpinsäure. Die Vulpinsäure löst sich in den wässerigen Lösungen von Kalihydrat, kohlensaurem Kali, Ammoniak, in Kalk- oder Barythydrat leicht auf, und beim Verdunsten oder Erkalten der warm gesättigten Lösungen scheiden sich die Salze krystallinisch aus. Die Salze mit schweren Metallen, namentlich mit Blei, Kupfer und Silber, erhält man durch Fällen der Lösung des vulpinsauren Kali's mit den betreffenden Metalllösungen.

Wir haben folgende Salze näher untersucht.

Vulpinsaures Kali. Wir stellten es theils durch Auflösen der Säure in wässerigem kohlensaurem Kali, theils auch durch Schütteln der alkoholischen Lösung der Säure mit trocknem kohlensaurem Kali dar. Da es in Wasser sowohl als auch in Alkohol ziemlich schwer löslich ist, so erhält man es leicht in hellgelben nadelförmigen Krystallen.

1,7343 Grm. des lufttrockenen Salzes verloren bei 100° 0,0833 Grm. = 4,8 pC.;

1,2565 Grm. des lufttrockenen Salzes verloren bei 100° 0,0603 Grm. = 4,8 pC.;

0,6124 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,1135 Grm. kohlensaures Kali und daraus durch Befeuchten und Glühen mit Schwefelsäure 0,1419 Grm. schwefelsaures Kali;

0,3074 Grm. Substanz gaben beim Verbrennen im Platinschiff mit Sauerstoffgas 0,6985 Grm. Kohlensäure und 0,1000 Grm. Wasser.

Rechnet man zu der direct gefundenen Kohlensäure die bei dem Kali zurückgebliebene (0,0188 Grm.), so erhält man folgendes Resultat :

	Berechnet		Gefunden	
C_{38}	228	63,3	63,6	
H_{13}	13	3,6	3,6	
K	39	10,8	10,5	(10,4 aus dem schwefels. Kali)
O_{10}	80	22,3	22,3	
	360	100,0	100,0	

$C_{38}H_{13}KO_{10}$	360	95,2	95,2
2 HO	18	4,8	4,8
	378	100,0	100,0.

Vulpinsaures Ammoniak. Die Lösung der Säure in warmem wässerigem Ammoniak scheidet beim Erkalten gelbe, dem Kalisalz sehr ähnliche Krystalle ab. Sie verlieren beim Erwärmen neben Wasser auch Ammoniak und lösen sich hierauf nicht mehr vollständig in Wasser.

Das lufttrockne Salz gab bei der Analyse folgende Resultate :

0,6270 Grm. gaben in alkoholischer Lösung mit Salzsäure und Platinchlorid versetzt 0,1555 Grm. Platinsalmiak;

0,2349 Grm. gaben im Sauerstoffstrom verbrannt 0,5545 Grm. Kohlensäure und 0,1080 Grm. Wasser.

	Berechnet		Gefunden
C_{38}	228	63,9	64,4
H_{19}	19	5,3	5,1
N	14	3,9	4,1
O_{12}	96	26,9	26,4
	357	100,0	100,0.

Das Salz enthält also wie das Kalisalz 2 Aeq. Wasser, so dafs seine Formel $NH_3, C_{38}H_{14}O_{10} + 2 aq.$ geschrieben werden kann.

Vulpinsaurer Baryt. Beim Kochen von Vulpinsäure mit in Wasser vertheiltem kohlensaurem Baryt löst sich die Säure allmälig auf und beim Erkalten bilden sich hellgelbe nadelförmige Krystalle. Krystallisirt man diese aus kochendem Alkohol um, so schiefst ein Salz in orangegelben Krystallen an. Zuweilen erhält man auch ein Gemenge von dunkler und heller gefärbten Krystallen, welche beide nur durch den Wassergehalt von einander abweichen.

Die Analyse der heller gefärbten Krystalle ergab :

0,5415 Grm. lufttrockne Substanz verloren bei 100° 0,0765 Grm. Wasser.

I. 0,1986 Grm. bei 100° getrocknete Substanz gaben im Sauerstoffstrom verbrannt 0,4145 Grm. Kohlensäure, 0,0630 Grm. Wasser und 0,0491 Grm. kohlensauren Baryt;

II. 0,4107 Grm. bei 100° getrocknete Substanz gaben 0,1092 Grm. schwefelsauren Baryt.

	Berechnet		Gefunden I.	Gefunden II.
C_{38}	228	58,5	58,4	—
H_{13}	13	3,4	3,5	—
BaO	76,5	19,6	19,2	19,6
O_9	72	18,5	18,9	—
	389,5	100,0	100,0.	

Der gefundene Wassergehalt entspricht 7 Aeq. (berechnet 13,9 pC.)

Vulpinsaures Silberoxyd. Die Darstellung dieses Salzes in reinem Zustand ist ziemlich schwierig. Versetzt man eine Lösung der Säure in Ammoniak mit salpetersaurem Silberoxyd, so erhält man einen gelben Niederschlag, der in über-

schüssigem Ammoniak sich löst. Auch in kochendem Wasser löst er sich, doch unter theilweiser Zersetzung, indem ein mifsfarbiger Rückstand hinterbleibt. Am besten versetzt man die Lösung des reinen Kalisalzes mit einer neutralen Silberlösung und wascht den gelben Niederschlag mit kaltem Wasser aus. Bei 100⁰ verliert das Salz unter Schwärzung nur wenig an Gewicht. (Nach 12 Stunden betrug der Gewichtsverlust 1,2 pC.)

0,1729 Grm. Substanz gaben beim Verbrennen 0,3430 Grm. Kohlensäure, 0,0465 Grm. Wasser und 0,0435 Grm. Silber.

		Berechnet	Gefunden
C_{38}	228	53,1	54,1
H_{13}	13	3,0	3,0
Ag	108	25,2	25,2
O_{10}	80	18,7	17,7
	429	100,0	100,0.

Nach diesen Bestimmungen, wobei wir namentlich die Analysen der freien Säure, des Baryt- und Kalisalzes für entscheidend halten, weil diese Substanzen sich im reinsten Zustande darstellen liefsen, ist die Formel der Vulpinsäure $C_{38}H_{14}O_{10}$, worin 1 Aeq. durch Metalle vertretbarer Wasserstoff enthalten ist.

Die *Usninsäure*, welche aus verschiedenen Arten der Gattung *Usnea*, ferner aus *Cladonia, Evernia, Parmelia* und anderen Flechten dargestellt wurde, gleicht in ihren Eigenschaften der Vulpinsäure so sehr, dafs sie leicht mit ihr verwechselt werden könnte. Hinsichtlich ihrer Zusammensetzung unterscheiden sich beide Säuren nur durch die Elemente des Wassers, insofern man die Formel $C_{38}H_{18}O_{14}$, welche einer von uns *) aus den Analysen der Usninsäure von Schneder-

*) Strecker, in diesen Annalen LXVIII, 114.

mann, Knop und Stenhouse abgeleitet hat, Vertrauen schenken darf.

Die Usninsäure unterscheidet sich jedoch von der Vulpinsäure dadurch, dafs ihre Alkalisalze an der Luft sich leicht roth färben, während die vulpinsauren Alkalien, selbst bei Ueberschufs von Kali, in der Kälte sich nicht verändern. Die Producte, welche bei der Zersetzung beider Säuren mittelst Alkalien entstehen, sind in der That ganz verschiedener Art; während nämlich die Usninsäure hierbei *Betaorcin* $C_{16}H_{10}O_4$ (neben anderen noch nicht bekannten Körpern) liefert, erhält man aus der Vulpinsäure entschiedene Säuren, welche wir im Folgenden beschreiben wollen.

Zersetzung der Vulpinsäure durch Barythydrat. Beim Kochen der Vulpinsäure mit einer warm gesättigten Lösung von Barythydrat in einer mit Steigröhre versehenen Retorte löst sie sich rasch auf; nach kurzem Kochen beginnt die klare gelbe Lösung sich durch Abscheidung eines weifsen sandartig krystallinischen Pulvers zu trüben, während gleichzeitig in dem oberen Theil der Steigröhre eine in Streifen herabfliefsende, leichtflüchtige Flüssigkeit sich verdichtet, welche durch einen Kühlapparat verdichtet und aufgesammelt wurde. Nach mehrstündigem Kochen war die Lösung in der Retorte völlig entfärbt und es hatte sich ein sehr reichlicher krystallinischer Niederschlag gebildet, der abfiltrirt und mit warmem Wasser ausgewaschen wurde. Bei der Untersuchung ergab sich derselbe als fast reiner *oxalsaurer Baryt*, dem nur wenig kohlensaurer Baryt beigemengt war. Nach dem Ausziehen mit verdünnter Essigsäure hinterblieb reiner oxalsaurer Baryt; er schwärzte sich nicht, oder höchst wenig, beim Glühen, löste sich in Salzsäure oder Salpetersäure, wurde aber durch essigsaures Natron wieder gefällt. Concentrirte Schwefelsäure entwickelte beim Erhitzen

ohne Schwärzung ein Gemenge von Kohlensäure und Kohlenoxydgas.

Die bei dem Kochen der Vulpinsäure mit Barytwasser überdestillirte Flüssigkeit war trüb, und es schwammen auf ihr wenige Oeltropfen, die bei dem Filtriren durch ein feuchtes Filter zurückgehalten wurden. Das Filtrat wurde in einer mit langer Steigröhre versehenen Retorte rectificirt, und auf diese Weise eine sehr flüchtige, alkoholartige Flüssigkeit von weit geringerem Wassergehalt erhalten, welche sich bei weiteren Versuchen als *Methyl-Alkohol* (Holzgeist) auswies. Durch Behandlung derselben mit Jod und Phosphor stellten wir die Jodverbindung dar, und erhielten eine schwere, mit Wasser nicht mischbare Flüssigkeit, von dem Geruche des Methyljodürs. Durch Destillation mit Oxalsäure und Schwefelsäure erhielten wir Krystalle, deren Eigenschaften mit denen des *Oxalsäure-Methyläthers* so genau übereinstimmten, dafs eine Analyse zur weiteren Bestätigung überflüssig erschien. Wir bestimmten den Schmelzpunkt derselben zu 53°,5 und den Siedepunkt zu 165°,5 (corrigirt, beobachtet 164°); Delffs giebt für diese beiden Punkte 51° und 163°,5 an.

Die von dem oxalsauren Baryt abfiltrirte Lösung enthielt neben überschüssigem Barythydrat ein sehr leicht lösliches Barytsalz, dessen Säure wir in folgender Weise isolirten.

Alphatoluylsäure.

Durch einen Strom von Kohlensäure wurde der überschüssige Baryt abgeschieden, die Flüssigkeit kochend abfiltrirt und nach dem Einengen mit Salzsäure übersättigt. In der Kälte scheidet sich hierbei ein reichlicher Niederschlag in krystallinischen Blättern ab, der auf dem Filter gesammelt und mit kaltem Wasser ausgewaschen wurde. Das Filtrat

gab nach dem Eindampfen noch mehr von denselben Krystallen und enthielt zuletzt nur Chlorbaryum.

Die krystallinisch abgeschiedene Säure, welche wir *Alphatoluylsäure* nennen wollen, liefs sich durch Umkrystallisiren aus Alkohol, Aether oder heifsem Wasser leicht reinigen und zeigte folgende Eigenschaften.

Sie bildet farblose breite, sehr dünne Blätter, welche einzeln als spitze Rhomben erscheinen, schön irisiren und mit der Benzoësäure grofse Aehnlichkeit zeigen. Die Säure schmilzt bei 76°,5 und verbreitet beim Erhitzen schon unter 100° zum Husten reizende Dämpfe; in höherer Temperatur kocht sie und destillirt unverändert über. Wir beobachteten den Siedepunkt 262°, oder corrigirt 265°,5. Das spec. Gewicht bestimmten wir in einer gesättigten wässerigen Lösung der Säure annähernd zu 1,3. Die Ausdehnung der flüssigen Säure ermittelten wir in einer mit Kugel versehenen Glasröhre und fanden sie zwischen 83° und 135° 0,0429 des Volums bei 83°, also für einen Grad 0,000825. Das spec. Gewicht der Säure, verglichen mit Wasser bei 4°, ist bei 83° 1,0778 und bei 135° 1,0334. Die Säure dehnt sich also beim Schmelzen sehr beträchtlich aus. Wenn man durch Abkühlen der Kugel die Säure darin zum Erstarren brachte, während die Röhre noch mit Flüssigkeit gefüllt war, bildeten sich zwischen den Krystallblättern Blasenräume, aus denen beim abermaligen Schmelzen stets Gasbläschen aufstiegen, auch nachdem die Säure 20- bis 30 mal in dem Apparat ausgekocht war. Aehnliches Verhalten wurde bei der Benzoësäure schon früher von Kopp*) beobachtet.

Die Alphatoluylsäure löst sich in kaltem Wasser wenig, reichlich in kochendem Wasser, worin der Ueberschufs der Säure schmilzt. Beim Erkalten scheidet die gesättigte Lösung

*) Bei dem Naphtalin; diese Ann. XCV, 330. *Kp.*

erst die Säure flüssig aus, bis sie unter den Schmelzpunkt derselben abgekühlt ist. Von Alkohol wird sie mit grofser Leichtigkeit gelöst, ebenso von Aether, der sie beim Schütteln der wässerigen Lösung entzieht.

Alkalien und kohlensaure Alkalien, Kalk- und Barytwasser, sowie Ammoniak lösen sie leicht auf; beim Abdampfen krystallisiren die Salze nur schwierig, wegen ihrer grofsen Löslichkeit.

Mit schwefelsaurem Kupferoxyd gab die Lösung der Säure in Ammoniak einen hellgrünen amorphen Niederschlag, mit salpetersaurem Silberoxyd feine farblose Blättchen, die beim Kochen sich lösten und beim Erkalten wieder krystallinisch sich abschieden.

Die Analysen der Säure ergaben folgende Resultate :

I. 0,1846 Grm. Substanz gaben 0,4800 Grm. Kohlensäure und 0,0980 Grm. Wasser;

II. 0,2629 Grm. Substanz gaben 0,6740 Grm. Kohlensäure und 0,1420 Grm. Wasser;

III. 0,2777 Grm. Substanz gaben 0,7195 Grm. Kohlensäure und 0,1500 Grm. Wasser.

In 100 Theilen :

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	70,9	69,9	70,7
Wasserstoff	5,9	6,0	6,0
Sauerstoff	23,1	24,1	23,3
	100,0	100,0	100,0.

Bei Berücksichtigung des aus dem Silbersalz abgeleiteten Aequivalents berechnet sich hieraus die Formel

$$C_{16}H_8O_4$$

wie folgende Zusammenstellung zeigt :

	Berechnet		Mittel der Analyse
C_{16}	96	70,6	70,5
H_8	8	5,9	6,0
O_4	32	23,5	23,5
	136	100,0	100,0.

Von dem Silbersalze hinterliefsen 0,4143 Grm. bei 100° getrockneter Substanz 0,1840 Grm. Silber.

C_{16}	96	39,5	—
H_7	7	2,9	—
Ag	108	44,4	44,4
O_4	32	13,2	—
	243.		

Die Alphatoluylsäure ist mit der *Toluylsäure*, welche Noad durch Behandlung des Cymols mit Salpetersäure erhielt, isomer, aber in einigen Eigenschaften wesentlich unterschieden. Letztere Säure krystallisirt stets in feinen Nadeln, während die Alphatoluylsäure, sei es aus Lösungen, durch Schmelzen oder Sublimation stets in breiten Blättern krystallinisch erhalten wird. Die Toluylsäure schmilzt erst weit über 100°; beim Erhitzen kleinerer Quantitäten in offenen Gefäfsen ist es überhaupt schwierig, sie flüssig zu erhalten, weil sie bei dem Erhitzen sehr reichlich sublimirt. Dagegen ist ohne Zweifel die von Cannizzaro*) aus dem *Cyanbenzyl* erhaltene Säure, von welcher angegeben ist, dafs sie unter 100° schmilzt und in Blättern krystallisirt, mit der Alphatoluylsäure und nicht mit der Toluylsäure identisch.

Die grofse Aehnlichkeit in den Eigenschaften der Alphatoluylsäure und der Benzoësäure macht es wahrscheinlich, dafs erstere und nicht die Toluylsäure der Benzoësäure homolog ist. Zwar steigt der Schmelzpunkt der homologen festen fetten Säuren mit dem Aequivalent, aber bei den flüssigen fetten Säuren ist diefs bekanntlich nicht der Fall. Auch der Schmelzpunkt der Cuminsäure (113°) liegt unter dem Schmelzpunkt der Benzoësäure (121°).

Die Alphatoluylsäure widersteht den Oxydationsmitteln kräftig, so dafs man sie mit einer Mischung von verdünnter

*) Jahresber. f. 1855, 622.

Schwefelsäure und chromsaurem Kali kochen kann, ohne dafs sie eine Veränderung erleidet. Wenn man jedoch mit ihrem gleichen Gewicht Wasser verdünnte Schwefelsäure hierbei anwendet, so färbt die Lösung beim Kochen sich grün und es tritt Geruch nach bitteren Mandeln auf. Aehnlich verhält sich die Alphatoluylsäure gegen ein Gemenge von mäfsig verdünnter Schwefelsäure und Braunstein, wobei Kohlensäure, nebst etwas Ameisensäure, Benzoësäure und Bittermandelöl sich entwickeln. Wir haben den Versuch mit einer gröfseren Menge von Alphatoluylsäure angestellt und die im Destillat erhaltenen schweren Oeltropfen näher geprüft. Sie zeigten mit dem Benzoylwasserstoff übereinstimmende Eigenschaften, gaben namentlich mit zweifach-schwefligsaurem Natron eine krystallinische Verbindung und verwandelten sich beim Stehen an der Luft in Krystalle von Benzoësäure. Aehnlich wie bei den homologen fetten Säuren durch Oxydation ein höheres Glied in ein niederes Glied derselben Reihe verwandelt werden kann, ist diefs hiernach auch bei den aromatischen Säuren möglich.

Von den übrigen Verbindungen des Radicals der Alphatoluylsäure haben wir nur noch das Chlorid und das Amid dargestellt. Ersteres erhielten wir durch Behandlung der Säure mit Phosphorchlorid, wobei, nachdem die gebildete Salzsäure entwichen war, bei der Destillation zuerst Phosphoroxychlorid, bei stärkerem Erhitzen aber das *Alphatoluylchlorid* als schwere, farblose, rauchende Flüssigkeit überging. Gegen Ende der Destillation trat Färbung ein und das Destillat wurde roth gefärbt, während ein kohliger Rückstand blieb. Wegen der zu geringen Menge konnten wir eine Reinigung durch Rectification nicht versuchen. Wir verwandelten durch Mischen mit warmem wässerigem Ammoniak das Chlorid in Amid, das in röthlichen Krystallschuppen niederfiel und durch

Umkrystallisiren aus kochendem Wasser, worin es ziemlich leicht löslich, farblos erhalten wurde.

0,2762 Grm. der lufttrockenen Substanz gaben 0,7165 Grm. Kohlensäure und 0,1640 Grm. Wasser, übereinstimmend mit der Formel $\left.\begin{matrix} C_{16}H_7O_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N$.

	Berechnet		Gefunden
C_{16}	96	71,1	70,8
H_9	9	6,7	6,6
N	14	10,4	—
O_2	16	11,8	—
	135	100,0.	

Wir haben endlich noch die *Nitroalphatoluylsäure* dargestellt; die Alphatoluylsäure löst sich beim Erwärmen leicht unter vorübergehender rother Färbung in rauchender Salpetersäure; die beim Erkalten abgeschiedenen nadelförmigen Krystalle sind farblos, geben aber mit Alkalien gelblich gefärbte Salze.

Die Spaltung der Vulpinsäure durch kochendes Barytwasser, wobei aus der gefärbten Säure lauter farblose Producte erhalten werden, erklärt sich hiernach leicht in folgender Weise :

Vulpinsäure	$C_{38}H_{14}O_{10}$	$\left.\begin{matrix} C_{16}H_8O_4 \\ C_{16}H_8O_4 \end{matrix}\right\}$	2 Aeq. Alphatoluylsäure
+ 8 Aeq. Wasser	H_8O_8		
	$C_{38}H_{22}O_{18}$.	$C_4H_2O_8$	Oxalsäure
		$C_2H_4O_2$	Methylalkohol
		$C_{38}H_{22}O_{18}$.	

Oxatolylsäure.

Wenn man zu der Zersetzung der Vulpinsäure verdünnte Kalilauge statt Barytwasser anwendet, so treten zum Theil andere Producte auf. Kocht man die Lösung des Kalisalzes der Säure mit überschüssiger Kalilauge von 1,05 bis 1,15 spec. Gewicht in einer Retorte, so dafs der gröfste Theil der Dämpfe condensirt in die Retorte zurückfliefst, so geht eine

mit wenigen Oeltropfen gemengte alkoholische Flüssigkeit über, welche sich wie vorher beschrieben gleichfalls als Methylalkohol auswies. Die Flüssigkeit in der Retorte verliert allmälig ihre Farbe, ohne jedoch ganz farblos zu werden. Sobald nach längerem Kochen eine herausgenommene Probe mit Salzsäure keinen gelben, sondern einen schwach schmutzig gefärbten Niederschlag giebt, ist die Zersetzung als vollendet anzusehen.

Der Inhalt der Retorte wird jetzt mit verdünnter Salzsäure übersättigt, wobei unter Aufschäumen eine reichliche Menge von Kohlensäure entweicht (auch wenn kohlensäurefreie Kalilauge angewendet wurde), während ein reichlicher krystallinischer Niederschlag entsteht. Die vom Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit enthält aufser geringen Spuren von Oxalsäure und Alphatoluylsäure nur Chlorkalium gelöst.

Der durch Salzsäure erhaltene Niederschlag besteht aus einer neuen Säure, welche wir *Oxatolylsäure* nennen wollen. Durch Umkrystallisiren aus kochendem Weingeist wird sie leicht völlig rein erhalten.

Die Oxatolylsäure krystallisirt in farblosen, gerad-rhombischen, vierseitigen, mit Doma versehenen Säulen. Die Krystalle sind spröde, leicht zerbrechlich, ziemlich hart; sie schmelzen ohne Zersetzung beim Erhitzen auf 154° und verflüchtigen sich in höherer Temperatur, wie es scheint unter Zersetzung, und hinterlassen dabei einen geringen verkohlten Rückstand. In kochendem Wasser löst sich die Säure in äufserst geringer Menge, die sich beim Erkalten fast ganz wieder abscheidet. In kochendem Weingeist sowie in Aether wird die Säure reichlich gelöst; auch kalter Weingeist löst sie in ansehnlicher Menge.

Die Analyse der Oxatolylsäure ergab folgende Resultate.

Die lufttrockene Substanz verlor bei 100° nicht an Gewicht.

I. 0,1781 Grm. Substanz gaben 0,4895 Grm. Kohlensäure und 0,0990 Grm. Wasser;

II. 0,1797 Grm. Substanz gaben 0,4920 Grm. Kohlensäure 0,0990 Grm. Wasser.

Wir leiten hieraus die Formel

$$C_{32}H_{16}O_6$$

ab, welche mit den Resultaten der Analysen sich folgendermafsen vergleicht:

	Berechnet		I.	II.
C_{32}	192	75,0	75,0	74,6
H_{16}	16	6,2	6,2	6,1
O_6	48	18,8	18,8	19,3
	256	100,0	100,0	100,0.

Die Oxatolylsäure reagirt stark sauer; mit den Alkalien bildet sie leicht lösliche, mit den Erdalkalien schwerlösliche Salze.

Der *oxaltolylsaure Baryt* läfst sich durch Vermischen der concentrirten Lösungen von Chlorbaryum und oxatolylsaurem Ammoniak als krystallinischer Niederschlag erhalten; wir krystallisirten denselben aus verdünntem Weingeist um, und erhielten ihn theils in Gestalt von undeutlich ausgebildeten, warzigen Krystallen, theils in feinen, stark glänzenden Blättchen.

0,3127 Grm. des lufttrockenen Salzes verloren bei 100° 0,0310 Grm. oder 9,9 pC.;

0,2802 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes gaben beim Verbrennen 0,5885 Grm. Kohlensäure, 0,1180 Grm. Wasser und 0,0858 Grm. kohlensauren Baryt.

Diefs stimmt mit der Formel: $C_{32}H_{15}BaO_6 + 4$ aq.

	Berechnet		Gefunden
C_{32}	192	59,3	59,1
H_{15}	15	4,6	4,7
Ba	68,5	21,2	21,3
O_6	48	14,9	14,9
	323,5	100,0	100,0.

4 Aeq. Krystallwasser entsprechen 10 pC.

Das *oxatolylsaure Silberoxyd* stellten wir durch Fällen der ammoniakalischen Lösung der Säure mit Silberlösung als krystallinischen Niederschlag dar. Die Analyse des bei 100° getrockneten Salzes ergab :

Von 0,3482 Grm. Substanz erhielten wir 0,6750 Grm. Kohlensäure, 0,1300 Grm. Wasser und 0,1032 Grm. Silber.

	Berechnet		Gefunden
C_{32}	192	52,9	52,9
H_{15}	15	4,1	4,2
Ag	108	29,8	29,6
O_6	48	13,2	13,3
	363	100,0	100,0.

Oxatolylsaures Bleioxyd. Die verdünnte ammoniakalische Lösung der Säure scheidet beim Vermischen mit essigsaurem Bleioxyd in der Wärme feine farblose Krystallnadeln des Bleisalzes ab, die in Wasser kaum löslich sind. Das Bleisalz verliert bei 100° nicht alles Krystallwasser und selbst bei 120° verliert es nur wenig mehr an Gewicht.

1,5731 Grm. lufttrockene Substanz verloren bei 100° 0,0491 Grm. = 3,1 pC.

0,4284 Grm. bei 100° getrocknete Substanz gaben 0,7565 Grm. Kohlensäure, 0,1890 Grm. Wasser und im Schiffchen ein Gemenge von 0,0551 Grm. Bleioxyd und 0,0581 Blei.

Die Analyse stimmt nahezu mit der Formel $C_{32}H_{19}PbO_{10}$ = $C_{32}H_{15}PbO_6$ + 4 aq., wie folgende Zusammenstellung zeigt :

	Berechnet		Gefunden
C_{32}	192	48,7	48,2
H_{19}	19	5,0	4,9
Pb	103,5	26,2	25,5
O_{10}	80	20,1	21,4
	394,5	100,0	100,0.

Oxatolylsäure - Aether. Wir haben den Aether durch Sättigen der alkoholischen Lösung der Säure mit Salzsäuregas und längeres Erhitzen dargestellt. Durch Ausfällen mit Wasser und Ausziehen mit einer verdünnten Lösung von kohlensaurem Natron hinterblieb er hierbei krystallinisch. Leichter erhielten wir ihn durch Vermischen des Silbersalzes der Säure mit Jodäthyl, wobei unter Wärmeentwickelung die Einwirkung stattfand. Nach dem Abdestilliren des überschüssig angewendeten Jodäthyls krystallisirten wir den Aether aus Weingeist um, worin er leicht löslich ist.

Der Oxatolylsäureäther bildet farblose säulenförmige Krystalle, die bei 45°,5 schmelzen und sich hierdurch, sowie durch ihre Unlöslichkeit in Ammoniak und kohlensauren Alkalien, leicht von der Säure unterscheiden, mit der sie sonst ähnlich sehen.

Die Analyse ergab die Formel $C_{32}H_{15}(C_4H_5)O_6$.

0,3190 Grm. Substanz gaben 0,8825 Grm. Kohlensäure und 0,2010 Grm. Wasser.

	Berechnet		Gefunden
C_{36}	216	76,1	75,5
H_{20}	20	7,0	7,0
O_6	48	26,9	27,5
	284	100,0	100,0.

Die Oxatolylsäure löst sich in rauchender Salpetersäure leicht unter rother Färbung auf, die beim Erwärmen rasch verschwindet; aus der entfärbten Lösung wird durch Zusatz von Wasser eine gelbliche harzartige Masse gefällt, ohne Zweifel eine Nitroverbindung der Oxatolylsäure. In Alkohol löst sie sich leicht auf; sowohl durch Verdunsten als durch Zusatz von Wasser erhielten wir sie stets in Gestalt einer zähen, in lange Fäden ziehbaren amorphen Masse. In Kali oder Ammoniak löst sie sich mit rother Farbe.

Durch kochende Kalilauge erleidet die Oxatolylsäure leicht eine weitere Zersetzung. Erhitzt man eine Lösung der Säure in Kalilauge von 1,2 bis 1,3 spec. Gewicht zum Kochen, so destillirt mit den Wasserdämpfen ein ölartiger Körper über. Nimmt man die Operation in einer Retorte vor und verbindet diese mit einem Kühlapparat, so schwimmt auf dem Destillat ein leichtes Oel und die Zersetzung vollendet sich, ohne dafs die Retorte bedeutend angegriffen wird. Nach längerem Kochen giebt eine aus der Retorte entnommene Probe der Kalilauge auf Zusatz von Salzsäure keinen Niederschlag mehr; statt der Oxatolylsäure enthält jetzt die Flüssigkeit eine grofse Menge von Oxalsäure, die wir daraus für sich darstellten.

Das mit den Wasserdämpfen übergegangene Oel erwies sich als *Toluol*. Wir nahmen es mit der Pipette ab, trockneten es über Chlorcalcium und bestimmten den Siedepunkt desselben bei der Rectification zu 112°. Der Siedepunkt des Toluols aus Tolubalsam und Steinkohlentheeröl wird verschieden zu 103°,7, 106°, 108°, 110° und 114° angegeben.

Die Analyse desselben ergab :

0,2068 Grm. Substanz gaben 0,6905 Grm. Kohlensäure und 0,1590 Grm. Wasser, nahe übereinstimmend mit der Formel des Toluols $C_{14}H_8$:

	Berechnet		Gefunden
C_{14}	84	91,3	91,1
H_8	8	8,7	8,5
	92	100,0	99,6.

Durch Auflösen in rauchender Salpetersäure verwandelten wir es in *Nitrotoluol*, das als schwere ölige Flüssigkeit von dem bekannten bittermandelartigen Geruch erhalten wurde.

Die Nitrooxatolylsäure zerlegt sich noch leichter als die Oxatolylsäure in Oxalsäure und Nitrotoluol; schon beim Kochen mit sehr verdünnter Kalilauge tritt ein deutlicher Geruch nach Nitrotoluol auf; beim längeren Kochen mit verdünntem

Kali destillirten schwere Oeltropfen über, und der Rückstand enthielt, wie die Reaction mit Kalksalzen zeigte, eine grofse Menge von Oxalsäure.

Die Spaltung der Oxatolylsäure erklärt sich leicht durch folgende Gleichung :

$$\underbrace{C_{32}H_{16}O_6}_{\text{Oxatolylsäure.}} + 2\,HO = \underbrace{C_4H_2O_8}_{\text{Oxalsäure.}} + 2\,\underbrace{C_{14}H_8}_{\text{Toluol.}}$$

Dieser Spaltung zufolge können wir in der Oxatolylsäure die Radicale der Oxalsäure und des Toluols annehmen und ihre Constitution durch das Schema :

$$\left.\begin{matrix} C_4O_4 \\ C_{14}H_7 \\ C_{14}H_7 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_8 \text{ ausdrücken, welches dem Typus } \begin{matrix} H_2 \\ H_2 \\ \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O_2 \end{matrix} \text{ entsprechen}$$

würde.

Von den zwei Atomen Wasserstoff, die wir darin annehmen, ist jedoch nur das eine leicht durch Metalle vertretbar, ähnlich wie in vielen anderen Säuren mit 6 Aeq. Sauerstoff.

Mit der Oxatolylsäure homolog könnte die *Benzilsäure* $C_{28}H_{12}O_6$ sein; doch haben wir nicht untersucht, ob sie sich, ähnlich wie die Oxatolylsäure, in Benzol und Oxalsäure spalten läfst.

Die bei dem Kochen der Vulpinsäure mit Barythydrat und verdünntem Kali in geringer Menge auf dem Destillat schwimmenden Oeltropfen erwiesen sich bei der näheren Untersuchung, wie man nach dem Angeführten erwarten konnte, gleichfalls als Toluol, das einer secundären Zersetzung seine Entstehung verdankt.

Die Spaltung der Vulpinsäure durch Kalilauge erklärt sich hiernach durch folgende Gleichung :

$$\begin{array}{lll} \text{Vulpinsäure} & C_{38}H_{14}O_{10} \\ \text{Wasser} & H_6\,O_6 \end{array} \Big\} = \begin{array}{l} C_{32}H_{16}O_6 \\ C_2\,H_4\,O_2 \\ C_4\quad O_8 \end{array} \Bigg\{ \begin{array}{l} \text{Oxatolylsäure} \\ \text{Methylalkohol} \\ \text{Kohlensäure} \end{array}$$

$$\overline{C_{38}H_{20}O_{16}} \qquad \overline{C_{38}H_{20}O_{16}}.$$

Die Verschiedenheit der Spaltungsweise der Vulpinsäure bei der Einwirkung des Barythydrats und des Kalihydrats erscheint uns höchst bemerkenswerth; denn sie zeigt eine grofse Beweglichkeit der Atome der Säure. Dafs hierbei die Unlöslichkeit des oxalsauren Baryts das bestimmende Moment der ersten Zersetzung abgiebt, wie diefs bekanntlich bei der doppelten Zersetzung der Salze häufig bemerkt wird, erscheint uns sehr wahrscheinlich. Da indessen die Alphatoluylsäure, obgleich nicht beim Kochen mit Kalilauge, doch bei der Destillation mit Kalk in Toluol und Kohlensäure zerfällt, so sind die letzten Producte der Zersetzung in beiden Fällen identisch, nämlich :

Toluol	$2\,C_{14}H_8$
Oxalsäure	$C_4\,H_2O_8$
Kohlensäure	$2\,C_2\quad O_4$
Methylalkohol	$C_2\,H_4O_2$.

Versucht man die Radicale dieser Spaltungsproducte in der Vulpinsäure anzunehmen, so gelingt es wegen des zu geringen Wasserstoffgehalts der Säure nicht, und man könnte höchstens statt des Benzyls $C_{14}H_7$ ein Radical $C_{14}H_5$ ähnlich wie in dem Bittermandelöl annehmen, welches bei der Zersetzung durch Aufnahme von Wasserstoff in $C_{14}H_7$ übergeht:

$$\text{Vulpinsäure}\ C_{38}H_{14}O_{10} = \left.\begin{array}{l} C_4\,O_4 \\ C_2\,O_2 \\ C_2\,O_2 \\ C_2\,H_8 \\ C_{14}H_5 \\ C_{14}H_5 \\ H \end{array}\right\} O_2.$$

Je nach der Einwirkung tritt entweder das Radical der Oxalsäure, oder das der Kohlensäure aus der Verbindung, nebst dem Methyl, während die übrigen Radicale (unter Aufnahme von Wasserstoff) verbunden bleiben.

Aufser der Vulpinsäure, welche der characteristischte Bestandtheil der Cetraria vulpina ist und in grofser Menge (bis 12 pC.) darin vorkommt, haben wir noch eine in farblosen Nadeln krystallisirte Substanz beobachtet; sie ist gleichfalls von saurer Natur, in Wasser unlöslich und auch in Alkohol nur sehr schwer löslich. Wir erhielten zu wenig davon, um sie genauer untersuchen zu können. In dem wässerigen Auszug fanden wir ferner eine ansehnliche Menge von Gummi.

Ueber die Aequivalentgewichte des Mangans und des Nickels;
nach *R. Schneider* *).

Zur Feststellung des Aequivalentgewichts des Mangans bestimmte auf Schneider's Veranlassung Rawack die Menge Wasser, welche eine bekannte Quantität reinen Manganoxydoxyduls giebt, wenn dieses im luftfreien trockenen Wasserstoffstrome zu Manganoxydul reducirt wird. Es gaben:

4,149	Grm. Mn_3O_4	0,330	HO;	daraus Mn =	27,052
4,649	„ „	0,370	„	„ „ „	27,029
6,8865	„ „	0,5485	„	„ „ „	26,999
7,356	„ „	0,5855	„	„ „ „	27,025
8,9445	„ „	0,7135	„	„ „ „	26,942
11,584	„ „	0,9225	„	„ „ „	27,005.

*) Pogg. Ann. CVII, 605 u. 616.

Mit Rücksicht darauf, dafs Hauer*) und Dumas**) in Uebereinstimmung mit dem früher von Berzelius erhaltenen Resultat Mn = 27,5 gefunden, stellte Schneider Controlversuche an durch Ermittlung des Verhältnisses zwischen dem Kohlenstoff- und dem Mangangehalte in dem reinen neutralen oxalsauren Manganoxydul. Das oxalsaure Manganoxydul wurde dargestellt durch Fällen einer Lösung von reinem schwefelsaurem Manganoxydul mit einer Lösung von kohlensaurem Natron, Auswaschen des Niederschlags durch Decantiren bis die abgegossene Flüssigkeit nicht mehr auf Schwefelsäure reagirte, längeres Behandeln desselben mit einem Ueberschufs einer kalt gesättigten Lösung von reiner Oxalsäure im Wasserbade, Filtration und vollständiges Auswaschen mit destillirtem Wasser. Dafs das Salz bei dem Auswaschen mit kaltem Wasser keine Zersetzung erfährt, wurde durch besondere Versuche dargethan, welche ergaben, dafs, nachdem die freie Oxalsäure verdrängt war, in dem zu verschiedenen Zeiten aufgefangenen Waschwasser das Verhältnifs der Oxalsäure zum Manganoxydul genau dasselbe war. Das Salz wurde lufttrocken (über Schwefelsäure ohne Anwendung von Wärme getrocknet) untersucht (es ist dann $C_4Mn_2O_8 + 4HO$; ein constanter Wassergehalt war indefs für den Zweck der Versuche nicht einmal erforderlich). Es wurde durch Verbrennung mit Kupferoxyd ermittelt, wieviel Kohlensäure und wieviel Wasser das Salz giebt. Aus der Differenz der Gewichte der angewendeten Substanz und des Wassers ergab sich das Gewicht des wasserfreien Salzes,

*) Wien. Acad. Ber. XXV, 124. Im Mittel aus 9 Versuchen, wo wasserfreies schwefelsaures Manganoxydul durch trockenes Schwefelwasserstoffgas zu Schwefelmangan reducirt wurde, ergab sich der Sauerstoffgehalt jenes Sulfats = 42,390 pC., und daraus Mn = 27,5.

**) Vgl. S. 25 dieses Heftes der Annalen.

und aus der Differenz dieses und der Kohlensäure das Gewicht des Mangans. Die Resultate von 4 Versuchen waren folgende (es diente Salz von 3 verschiedenen Darstellungen):

Es gaben				Gehalt an C	Mn	Mn =
1,5075 Salz	0,306 HO	u.	0,7445 CO_2	0,20305	0,457	27,008
2,253 „	0,4555 „	„	1,1135 „	0,30368	0,684	27,028
3,1935 „	0,652 „	„	1,5745 „	0,42941	0,967	27,023
5,073 „	1,028 „	„	2,507 „	0,68378	1,538	27,015

Im Mittel wäre hiernach Mn = 27,019; Schneider setzt es geradezu = 27.

Schneider fand gelegentlich dieser Versuche auch, dafs die niederen Oxyde des Mangans beim starken Glühen in Sauerstoffgas vollständig in Manganoxyd (Mn_2O_3) verwandelt werden.

Die Genauigkeit der früher*) von Schneider ausgeführten Aequivalentgewichtsbestimmungen für Nickel und Kobalt, welche sich auf die Ermittlung des Gehaltes der neutralen oxalsauren Salze an Kohlenstoff und Metall gründeten, war von Marignac**) bezweifelt worden, welcher vermuthete, das von Schneider untersuchte oxalsaure Nickeloxydul könne etwas freie Oxalsäure, das oxalsaure Kobaltoxydul etwas kohlensaures Salz oder basisches Salz enthalten haben. Schneider hat nun noch einmal oxalsaures Nickeloxydul dargestellt (durch Fällen einer schwach sauren Lösung von reinem Chlornickel mit kohlensaurem Natron, längere Digestion des vollständig ausgewaschenen Niederschlages mit einer Lösung von reiner Oxalsäure, und Auswaschen des oxalsauren Salzes bis das Waschwasser nicht mehr sauer reagirte), und dieses Salz nach mehrstündigem Trocknen bei 100° (es war dann nahezu $C_4Ni_2O_8 + 4HO$) in der früheren Weise untersucht. In diesem Salz wurden 12,9832 pC.

*) Vgl. diese Annalen CIV, 220.

**) Arch. phys. nat., nouv. pér., I, 378.

Kohlenstoff und 31,4115 und 31,4038, im Mittel 31,4076 pC. Nickel gefunden; Ni berechnet sich hieraus, mit den früheren Bestimmungen ganz im Einklang, zu 29,029.

Ueber die Einwirkung der Alkalihydrate auf die Salpetersäure-Aetherarten;
nach *M. Berthelot**).

Bei der Zersetzung von Aetherarten durch Alkalihydrate wird gewöhnlich Alkohol ausgeschieden. Berthelot erinnert an die von ihm schon früher gemachte Wahrnehmung, dafs bei der Einwirkung von wässerigem Kali auf Bromäthyl (bei sehr langem Erhitzen in zugeschmolzenen Röhren auf 125°) nicht Alkohol sondern Aether frei wird. Er hat jetzt auch für die Aetherarten einer Sauerstoffsäure eine solche Zersetzung nachgewiesen. Wird in eine mit Quecksilber gefüllte und abgesperrte Glasröhre etwas salpetersaures Methyl, ein wenig Wasser und ein Stückchen Kalihydrat gebracht, so beginnt nach 2 bis 3 Tagen eine Gasentwickelung, welche während einiger Wochen andauert; das sich entwickelnde Gas ist Methyläther, und die Menge desselben wurde = $^5/_6$ von der gefunden, welche sich aus der angewendeten Quantität des salpetersauren Methyls theoretisch berechnet. Salpetersaures Aethyl leistet der Zersetzung gröfseren Widerstand, und giebt je nach den Umständen bald Aether, bald Alkohol; wird sehr verdünnte Alkalilösung angewendet, so ist selbst nach 35 stündigem Erhitzen in zugeschmolzener Röhre die Einwirkung noch unvollständig, und es bildet sich dann nur Alkohol; wird hingegen festes Kalihydrat angewendet, so bilden sich Alkohol, Aether und in reichlicher Menge eine braune humusartige Substanz. Schwefligsaures Aethyl giebt unter denselben Umständen nur Alkohol.

---

*) Compt. rend. XLIX, 212.

Ueber die Fabrikation des Blutlaugensalzes;

von *Reinhold Hoffmann.*

In einer ausführlichen Abhandlung*) habe ich die Resultate einer Untersuchung mitgetheilt, welche theils zu eigener Belehrung, hauptsächlich aber im Interesse der Fabrikation unternommen wurde. Das Folgende enthält in kurzem Auszug und mit wenigen neuen Zusätzen dasjenige, was für die Theorie der Fabrikation besonders wichtig ist und auch von rein wissenschaftlichem Standpunkt aus nicht ganz ohne Interesse sein dürfte.

In Bezug auf die Bildung des Cyankaliums beim Eintragen von thierischen Stoffen in geschmolzene Pottasche und von Blutlaugensalz beim Auflösen der Schmelzen wurde der Untersuchung Liebig's**) durch alle späteren Bearbeiter nichts Wesentliches zugefügt; denn wenn auch von mehreren Seiten andere *Ansichten* über die Bildung des Cyankaliums und seiner Beziehung zum Schwefelcyankalium aufgestellt wurden, so entbehrten sie doch durchaus der *thatsächlichen Begründung*, und im Wesentlichen blieb Liebig's Auffassung in Geltung, nach welcher das Cyankalium theils aus fertig gebildetem kohlensaurem Ammoniak, theils und der Hauptmenge nach direct aus der stickstoffhaltigen Thierkohle entstehe. Die Bildung des Schwefelcyankaliums wurde von Liebig und bis auf die neueste Zeit ganz allgemein auf das schwefelsaure Kalium der Pottasche zurückgeführt und der Schwefelgehalt der Thierstoffe entweder gar nicht, oder nur beiläufig in Betracht gezogen. Ueberhaupt wurde

---

*) Krit. Zeitschrift für Chemie u. s. w.

**) Diese Annalen XXXVIII, 20.

bis auf Noellner's Mittheilung*) dem Vorkommen des Schwefelcyankaliums keine weitere Bedeutung beigelegt, entweder weil man nicht wufste, in welch bedeutender Menge dasselbe gebildet wird, oder weil man die Reduction desselben im Schmelzprocefs als ganz unzweifelhaft ansah. Eben so waren nur wenige thatsächliche Belege über die Bedeutung des Schwefels im Allgemeinen, über die veränderte Zusammensetzung der Pottasche und des aus den letzten Mutterlaugen zurückerhaltenen sogenannten Blaukali's durch blofses Einschmelzen für sich oder in den eisernen Gefäfsen der Fabrikation und bei wiederholtem Durchgang durch die Fabrikation u. s. f. vorhanden. Dagegen wurden, hauptsächlich durch die Arbeit Brunnquell's**) und die später folgenden, wichtige Aufklärungen besonders über die Ursachen des Pottascheverbrauchs, von dem man bis dahin nur wufste, dafs er den für Bildung des Blutlaugensalzes berechneten Betrag weit übersteige, gegeben. Aber die Gröfse des Verbrauchs für die verschiedenen in der Fabrikation vorkommenden Verhältnisse entzog sich noch immer der Berechnung, weil die quantitativen Bestimmungen nicht zahlreich genug vorhanden waren.

Bei meinen Versuchen verfolgte ich zwei Hauptrichtungen : Gestaltung sämmtlicher Fabrikationsverhältnisse bei Verwendung von ganz reiner Pottasche, veränderte Zusammensetzung der letzteren in fortlaufendem Betrieb, und im Vergleich hiermit : Ergebnisse der gewöhnlichen Fabrikation. Durch diese Versuche und durch das von anderen Seiten schon vorher bekannt Gewordene gelangte ich zu folgender Auffassung des Schmelzprocesses :

Die reine (schwefelfreie) Pottasche erleidet beim blofsen Einschmelzen in dem Ofen (Flammofen mit eiserner Schale)

*) Diese Annalen CVIII, 8.

**) Dingl. polyt. Journ. CXL, 389 u. 452.

weder eine Umänderung in der Zusammensetzung, noch bei mehrstündigem ruhigem Verweilen in demselben einen nachweisbaren Gewichtsverlust, selbst wenn die Temperatur die lebhafte Rothglühhitze weit übersteigt. Beim Eintragen der Thierstoffe bildet sich Cyankalium und Schwefelcyankalium von Anfang bis zu Ende der Schmelze und weit über das gewöhnlich übliche Verhältnifs von gleichen Theilen Pottasche und Thierstoffe hinaus in gleicher procentischer Menge der Thierstoffe und in gleichem relativem Verhältnifs. Der Schwefel der Thierstoffe wirkt hierbei gerade so ein, wie man es von freiem Schwefel unter gleichen Umständen erwarten könnte : während gleichzeitig Schwefelcyankalium und Einfach-Schwefelkalium (beide durch Alkohol ausziehbar), Schwefeleisenkalium und wahrscheinlich auch kaliumfreies Schwefeleisen entstehen, entweicht ein Theil des Schwefels mit den übrigen Thierstoffgasen. Die in den eigenthümlichen und zufälligen Aschenbestandtheilen der Thierstoffe enthaltene Kieselsäure und Phosphorsäure theilen sich ganz so, wie man es von deren freien Salzen weifs, nach unbekannten Verhältnissen in die vorhandenen erdigen und alkalischen Basen. Ueber das fernere Verhalten dieser Verbindungen beim Auflösen der Schmelzen wird im Folgenden noch die Rede sein. Ob im Laufe der Schmelzarbeit erhebliche Mengen von kohlensaurem Kalium als solches oder in anderer Verbindung verflüchtigt oder von den Gasen mechanisch mit fortgerissen werden, erscheint zweifelhaft; alle directen Versuche und Beobachtungen sprechen dagegen, dafür nur der indirecte Beweis, dafs der gesammte Verbrauch von Pottasche gröfser gefunden wurde, als dem Kaliumgehalt der neu gebildeten Cyan-, Schwefel- und Kieselverbindungen entspricht.

Besteht das alkalische Schmelzmaterial nicht aus reiner Pottasche, sondern aus dem von früheren Operationen zurückerhaltenen Mutterlaugensalz (Blaukali), welches immer reich

an Schwefelkalium ist, so tritt schon während des Einschmelzens in der eisernen Schale eine so vollständige Entschwefelung (unter Bildung von Schwefeleisenkalium) ein, dafs von dem Eintragen der Thierstoffe an die Reactionen genau so verlaufen, wie mit reiner Pottasche. Ist aber der Schwefel in der Pottasche als schwefelsaures Kalium vorhanden, so unterscheidet sich der Vorgang dadurch, dafs beim blofsen Einschmelzen nur ein Theil des schwefelsauren Kaliums durch metallisches Eisen in Schwefelkalium, resp. Schwefeleisenkalium übergeht; wird dann Kohle zugesetzt, so wird der ganze Rest des schwefelsauren Kaliums sehr schnell reducirt und gleichzeitig, auch ohne besonderen Eisenzusatz, *vollständig* entschwefelt, indem als Hauptproducte Schwefeleisenkalium und kohlensaures Kalium entstehen. Unterbleibt der Zusatz von Kohle, so erfolgt dieselbe Reaction beim Eintragen der ersten Portionen von Thierstoffen, nur mit dem Unterschied, dafs dann gerade so, wie wenn man schwefelsaures und Cyankalium für sich allein zusammenschmilzt, auch cyansaures und Schwefelcyankalium entstehen können, etwa nach der Formel :

$$4\,CyK + 2\,SKO_4 = CyKS_2 + 3\,CyKO_2 + K_2O_2,$$

oder nach einer ähnlichen. Von da an ist wieder die weitere Reaction von der mit reiner Pottasche in Nichts verschieden. Liebig's Auffassung, nach welcher durch Einwirkung der Kohle auf das schwefelsaure Kalium der Pottasche Kaliumoxyd und Zweifach-Schwefelkalium entstehe, welches dann beim Zusammentreffen mit Cyankalium Schwefelcyankalium oder mit Eisen Schwefeleisenkalium bilde, ist nur insofern richtig, als Zweifach-Schwefelkalium bei der Reduction von schwefelsaurem Kalium durch Kohle allein zwar als regelmäfsiger Bestandtheil, aber immer nur *in sehr geringer Menge* auftritt und als die Entschweflung der Pottasche durch Kohle und Eisen so rasch und vollständig er-

folgt, dafs *die Bildung des Schwefelcyankaliums in der Fabrikation nicht, wie es seither allgemein geschah, auf den Schwefelgehalt der Pottasche, sondern einzig und allein auf den der Thierstoffe zurückzuführen ist.*

Eben so unbegründet ist die bis dahin allgemein verbreitete Annahme, dafs das Schwefelcyankalium innerhalb der durch die Fabrikation bedingten Verhältnisse durch Eisen zu Cyankalium reducirt werden könne. Bei Anwendung des gewöhnlichen Materials (Eisendreh- und Bohrspähne) gelingt diese Umwandlung gar nicht, durch sehr fein vertheiltes (aus Oxyd durch Kohle reducirtes) und in grofsem Ueberschufs verwendetes Eisen nur in sehr beschränktem Mafse.

Das Schwefelcyankalium zeigt auch noch in anderer Beziehung ein räthselhaftes Verhalten. Wird nämlich reines Schwefelcyankalium mit einem so grofsen Ueberschufs von kohlensaurem Kalium, wie er in den Schmelzen der Fabrikation vorkommt, zusammengeschmolzen, so wird es (auch bei Abschlufs von Luft und Feuchtigkeit) so vollständig zersetzt, dafs mit Eisenoxydsalz keine Spur davon nachzuweisen bleibt; dagegen findet man jetzt cyansaures und Schwefelkalium (kein Cyankalium). Schmilzt man die zuerst erhaltene Schmelze nochmals mit Zusatz von Kohle, so entsteht Cyankalium und merkwürdiger Weise auch Schwefelcyankalium, *welches jetzt nicht weiter zersetzt wird.* Setzt man von Anfang an Kohle zu, so entsteht dem Anschein nach noch mehr Cyankalium und ein Theil des Schwefelcyankaliums bleibt unzersetzt.

Obgleich es nun leicht ist, sowohl für die Bildung von cyansaurem und Cyankalium, als auch für die Wiedererzeugung von Schwefelcyankalium mögliche Formeln aufzustellen :

(1) $CyKS_2 + CKO_3 = CyKO_2 + KS_2 + CO$

(2) $2\,CyKO_2 + 2\,KS_2 + 4\,C = CyK + CyKS_2 + 2\,KS + 4\,CO$

(3) $CyKS_2 + 2\,CKO_3 + 4\,C = CyK + 2\,KS + 6\,CO,$

so ist es doch schwer zu begreifen, weſshalb das Schwefelcyankalium durch die Gegenwart der Kohle vor der gänzlichen Zersetzung durch das überschüssige kohlensaure Kalium geschützt wird. Was man sich in diesem Fall unter dem „katalytischen" Einfluſs der Kohle zu denken habe, läſst sich aus dem bis jetzt Bekannten nicht ermitteln, aber die Thatsache, daſs das Schwefelcyankalium der Schmelzen nur durch die Gegenwart der Kohle erhalten bleibe, ist nicht zu bezweifeln; auſserdem ist es wahrscheinlich, daſs eine Vermehrung des gewöhnlichen Kohlegehalts der Schmelzen auf eine reichlichere Bildung von Schwefelcyankalium hinwirkt; wenigstens wurde bei Schmelzversuchen mit Zusatz von Holzkohle eben so viel Cyankalium und fast doppelt so viel Schwefelcyankalium wie gewöhnlich gefunden. Ganz so wie zu reinem kohlensaurem Kalium verhält sich das in die letzten Mutterlaugen übergehende Schwefelcyankalium der Fabrikation: schon beim Eindampfen wird ein kleiner Theil desselben und das übrige beim Einschmelzen des Blaukali's vollständig zersetzt. Bei Versuchen im Kleinen konnte auch hier durch Zusatz von Kohle Cyankalium und Schwefelcyankalium erhalten werden, aber im Schmelzofen gelang dieſs nicht.

Die leichte Zersetzbarkeit des Cyankaliums durch den freien Sauerstoff der Feuerluft ist für den Ausfall der Fabrikation nicht von so groſser Bedeutung, als man nach dem Verhalten des reinen Cyankaliums erwarten sollte und seither vielfach angenommen hat. Obgleich nämlich eine sehr bemerkbare Zersetzung von Cyankalium stattfindet, wenn eine fertige Schmelze längere Zeit in freier Berührung mit der Flamme bleibt, so war einerseits diese Zersetzung bei einem hierüber angestellten Versuch nur dem Wasserdampf der (bei Gasfeuerung leicht zu erzeugenden) neutralen oder Reductionsflamme zuzuschreiben, und andererseits schützen die während

des Schmelzens reichlich entweichenden Thierstoffgase die Schmelze so vollständig vor der Berührung der oben herziehenden Flamme, dafs die Ausbeute an Cyankalium ganz dieselbe bleibt, ob man mit reducirender oder oxydirender Flamme arbeitet. Diefs ist offenbar einer von den Gründen, wefshalb die Praxis der Arbeit in Flammöfen überall den Vorzug vor derjenigen in geschlossenen Gefäfsen gegeben hat.

Die Angaben über das Vorkommen von cyansaurem Kalium in den gewöhnlichen Schmelzen der Fabrikation sind mit grofser Vorsicht aufzunehmen, da eine Ammoniakentwickelung der wässerigen Schmelzlösung beim Kochen auch durch Cyankalium und Schwefelcyankalium veranlafst und darum nicht als Beweis für Anwesenheit von cyansaurem Kalium angeführt werden kann. Ich fand in einer durch Einwirkung der Flammengase zum grofsen Theil zersetzten Probe von reinem Cyankalium wohl kohlensaures, aber kein cyansaures Kalium, und konnte letzteres auch niemals in dem alkoholischen Auszug der gewöhnlichen Schmelzen nachweisen; es scheint demnach, als ob das cyansaure Kalium bei freier Berührung mit der Flamme eben so schnell weiter zersetzt als gebildet werde.

Es bleibt nun noch von den fremden Bestandtheilen des gewöhnlichen Schmelzmaterials das kieselsaure und salzsaure Kalium zu erwähnen übrig, insofern die Cyanbildung bei armer Pottasche überhaupt weniger reichlich erfolgt und gegen Ende der Schmelze immer mehr abnimmt, wenn auch noch ein grofser Ueberschufs von kohlensaurem Kalium übrig bleibt. Aufserdem ist das kieselsaure Kalium von grofser Bedeutung für den Pottascheverlust beim Aufarbeiten der Schmelzen (wie weiter unten noch gezeigt werden soll), und das Chlorkalium ist der Verflüchtigung im Schmelzofen in weit stärkerem Mafs als die reine Pottasche unterworfen.

Diefs geht aus der Zusammensetzung des in allen Ofenzügen vorkommenden Salzabsatzes hervor, indem derselbe immer vorwaltend aus Chlorkalium mit einem gröfseren und geringeren Gehalt von schwefelsaurem Kalium besteht. In den kälteren Ofentheilen finden sich zuweilen schwefelsaures und salzsaures Ammoniak in solcher Menge, dafs sich das Vorkommen von schwefelsaurem Kalium recht wohl auf eine Umsetzung von Chlorkalium mit schwefelsaurem Ammoniak zurückführen läfst.

Es wurde oben angeführt, dafs sich der Schwefel der Thierstoffe und der Pottasche theils als Schwefelcyankalium und Schwefelkalium, theils als Schwefeleisen und Schwefeleisenkalium in den Schmelzen wieder finde. Ueber die Eigenschaften des letzteren bleibt noch Einiges anzuführen übrig. Behandelt man eine Probe von einer der oben erwähnten entschwefelten Massen mit kaltem Wasser und wascht durch Decantiren vollständig aus, so bleibt ein braunschwarzer Schlamm zurück, welcher (wahrscheinlich neben kaliumfreiem Schwefeleisen) ein Schwefeleisenkalium von nicht nachgewiesener Zusammensetzung enthält. Mit kochendem Wasser giebt derselbe, unter Zurücklassung von gewöhnlichem Schwefeleisen, eine intensiv schwarzgrüne Auflösung, welche mit den von H. Rose aus eisensaurem Kalium und Schwefelwasserstoff erhaltenen identisch ist und ein Schwefeleisenkalium von bestimmten chemischen Eigenschaften enthält, dessen Zusammensetzung durch die Formel $FeKS_2$ ausgedrückt werden kann. Beim jedesmaligen Erhitzen der grünen Lösung bis zum Sieden wird sie braun oder bei starker Verdünnung farblos und beim Erkalten wieder grün. Bei längerem Stehen, auch in geschlossenen Gefäfsen, gesteht eine concentrirte Lösung zu einem Magma; die abgiefsbare Flüssigkeit ist manchmal schwach grün, meistens ganz farblos und scheint dann gar Nichts aufgelöst zu enthalten; beim

Erhitzen löst sich Alles wieder auf und es scheidet sich dann manchmal auch nach langem Stehen Nichts mehr ab. Durch eine concentrirte Lösung von kohlensaurem Kalium wird das Schwefeleisenkalium unverändert gefällt und bei hinreichendem Verdünnen mit Wasser wieder gelöst; eine solche Lösung erhält man auch durch Kochen von gefälltem Schwefeleisen mit einer schwachen Pottaschelösung. Cyankalium kann sich in der Kälte längere Zeit in der grünen Lösung erhalten, aber beim Erhitzen geht es augenblicklich in Blutlaugensalz über; doch wird hierbei immer auch etwas Schwefelcyankalium gebildet. Durch Säuren wird eine frisch bereitete Lösung des Schwefeleisenkaliums ohne Abscheidung von Schwefel zersetzt. Salze, welche sich mit Schwefeleisen oder Schwefelkalium umsetzen können, fällen aus der grünen Lösung Schwefeleisen, resp. Schwefelmetall; so namentlich Kalk- und Ammoniaksalze (auch Kalkwasser, aber nicht ätzendes Ammoniak), neutrale Eisen-, Kupfer- und andere Metallsalze. Eine ganz entsprechende Zersetzung erleidet der schwarze Rückstand vor dem Behandeln mit heifsem Wasser, wenn er mit einer Lösung der so eben genannten Salze geschüttelt wird; aber die Bildung des Schwefeleisenkaliums kann durch Zusatz von Kreide zu der einzuschmelzenden schwefelhaltigen Pottasche nicht verhütet werden.

Das Verhalten der Schmelzen beim Auflösen ist in mehrfacher Hinsicht von Interesse, insofern damit die Bildung des Blutlaugensalzes und die Trennung des unlöslichen vom löslichen Theil der Schmelzen verbunden ist. Bekanntlich ist das Schwefeleisen besonders geeignet, das Eisen an das Cyankalium zu übertragen, und die oben beschriebenen Eigenschaften erklären hinlänglich die hierbei beobachteten Thatsachen, dafs in concentrirten Schmelzlaugen auch bei tagelangem Digeriren mit dem an (ungelöstem) Schwefeleisen reichen Rückstand Cyankalium als solches übrig bleiben und

im Lauf des Aufarbeitens verloren gehen kann, während in verdünnten (von aufgelöstem Schwefeleisen grün gefärbten) Laugen schon nach ganz kurzer Zeit kein Cyankalium mehr nachzuweisen ist. Die Gewinnung des Blutlaugensalzes durch Krystallisation der abgedampften Schmelzlaugen bietet bei der mit steigender Concentration rasch abnehmenden Löslichkeit des ersteren weder Schwierigkeiten, noch sonst etwas Bemerkenswerthes dar.

Die Menge und Zusammensetzung des zuletzt bleibenden Mutterlaugensalzes ist von der verwendeten Pottasche immer bedeutend verschieden und giebt unter gleichzeitiger Beachtung des auf der andern Seite bleibenden Auslaugerückstandes ein Bild von dem Zusammenhang des gesammten Pottascheverbrauchs mit dem Aschegehalt der Thierstoffe, welches folgendermafsen zusammengefafst werden kann. Wird ein Betrieb mit reiner Pottasche eröffnet, so gelangt von den beim ersten Schmelzen gebildeten Kieselverbindungen beim nachherigen Auflösen ein Theil als einfaches Silicat in die Laugen (und schliefslich in's Blaukali), während der gröfsere Rest als eine Kalium, Erdmetalle und wohl auch Eisen enthaltende und innerhalb der hier in Betracht kommenden Verhältnisse ganz unlösliche Verbindung in den Auslaugerückstand geht, in welchem bei der unvollkommenen Leistung der Fabrikationseinrichtungen auch geringe Antheile von löslichen Salzen mechanisch eingeschlossen werden können. Auch Schwefeleisenkalium kann in den Rückstand übergehen, wenn es besonders reichlich erzeugt und bei der Blutlaugensalzbildung nicht vollständig aufgebraucht wurde. In das Mutterlaugensalz gehen aufser dem kieselsauren (und wenig phosphorsaurem) Kalium alles Schwefelkalium und Schwefelcyankalium, eine Spur von Blutlaugensalz und alles in der Pottasche enthaltene Chlorkalium über. Bei der nächsten Verwendung des Mutterlaugensalzes erfolgt dann die

Zersetzung des Schwefelcyankaliums, die Entschweflung, die Cyan- und Silicatbildung im Wesentlichen gerade so wie beim ersten Mal, aber die quantitativen Verhältnisse sind besonders darin verschieden, dafs beim nachherigen Auflösen der Schmelzen von der neu zugeführten Kieselsäure schon ein gröfserer Theil in den Auslaugerückstand geht und eine entsprechende Menge von Kalium mit sich führt, während der Rest zur vermehrten Verunreinigung des Blaukali's beiträgt. Dasselbe Spiel wiederholt sich bei jeder neuen Verwendung des Blaukali's, nur dafs ein immer gröfserer Theil von der Kieselsäure der Thierstoffe sofort in den Auslaugerückstand geht und sowohl dessen absolute Menge als auch seinen Procentgehalt an Kalium erhöht, während die Verunreinigung des Blaukali's zwar immer langsamer, aber sehr bemerklich fortschreitet, bis endlich ein Gleichgewichtszustand eintritt, bei welchem das überschüssige Chlorkalium durch Krystallisation entfernt werden kann und alle Kieselsäure der Thierstoffe ohne weiteres Zuthun in den Auslaugerückstand übergeht. In Bezug auf das Chlorkalium wird diese Grenze mit einem Gehalt des Blaukali's von ungefähr 12 pC. erreicht; für die Kieselsäure läfst sich eine so fest bestimmte Grenze nicht angeben, weil deren Uebergang in den Auslaugerückstand mit der Zusammensetzung der Thierstoffasche in einem bestimmten und darum mit der Qualität der letzteren wechselnden Zusammenhang steht, so zwar, dafs z. B. einem Blaukali, welches bei Verarbeitung von kieselreichen Thierstoffen bis zu einem gleichbleibenden Gehalt von 10 pC. Kieselsäure gewonnen ist, bei nachheriger Verwendung sehr kieselarmer Thierstoffe so lange Kieselsäure oder richtiger kieselsaures Kalium entzogen werden kann, bis deren Menge nur noch 4 oder 5 pC. ausmacht. *Dieses Verhalten ist für die Fabrikation von der gröfsten Wichtigkeit, da mit der fortschreitenden Verunreinigung des Blaukali's zugleich die*

Ausbeute an Blutlaugensalz ab- und der Pottascheverbrauch so bedeutend zunimmt, dafs derselbe zuletzt ganz unabhängig von der Blutlaugensalzbildung (innerhalb der hier vorkommenden Unterschiede) *und für alle Thierstoffe gleich grofs erscheint.* Eine sorgfältige Reinigung der Thierstoffe von sandigen und erdigen Beimengungen und eine periodische Entkieselung nnd Reinerhaltung des Blaukali's von krystallisirbaren fremden Salzen müssen daher zu den wichtigsten Aufgaben der Fabrikation gezählt werden.

Wenn oben angeführt wurde, dafs das kaliumhaltige Silicat des Auslaugerückstands innerhalb der hier vorkommenden Verhältnisse ganz unauflöslich sei, so ist diefs dahin zu verstehen, dafs den ausgewaschenen Rückständen des Fabrikbetriebs beim Behandeln mit kaltem Wasser im Laboratorium nur ausnahmsweise Spuren von Kaliumsalzen entzogen werden können, dafs aber in heifsem Wasser sehr beträchtliche Mengen sich auflösen, und dafs in dieser Auflösung kieselsaures Kalium in stärkerem Verhältnifs als in den zugehörigen Schmelzlaugen gegen die übrigen Salze der Pottasche vorkommt.

Die wichtigeren quantitativen Ergebnisse meiner Versuche sind im Folgenden zusammengestellt :

I. *Schmelzversuche.*

Sämmtliche Proben wurden von je fünf Schmelzen genommen. Die Thierstoffe kamen, wo nichts Besonderes bemerkt ist, in guter, aber nicht ausgewählter Beschaffenheit, ungetrocknet und ungereinigt zur Verwendung. Es werden unter der Bezeichnung *Horn* : gemischte Abfälle aus Kammmacher- und Dreherwerkstätten, Klauen, Hufe und Hörner; unter *Lumpen* : wollene Tuchnähte aus Kunstwollefabriken; unter *Schlappen* : Gemische von altem Schuhwerk und Abfällen aus Schuhmacherwerkstätten verstanden.

100 Thierstoffe gaben:	Unlöslichen Rückstand	$Cy_3FeK_2 + 3$ aq.	$CyKS_2$	Verhältnifs zwischen CyK als solchem	CyK als $CyKS_2$	Kieselsäure im Rückstand	Kieselsäure im Blaukali	Kieselsäure im Ganzen	Verbrauch von wasserfreier Pottasche im $Cy_3FeK_2 + 3$ aq.	im Rückstand	in unbekannter Quelle [1]	im Ganzen [1]
A. Mit reiner Pottasche (ohne Eisenzusatz).												
1. Horn, bei sehr starker Glühhitze, mit Pottasche Nr. 1	12,3	20,4	2,5	11,3 :	1	1,7	*1,7* [2]	*3,4*	13,4	0,8	7,6	21,8
2a. Lumpen, bei mäfsiger „ „ „ „ „	13,5	12,5	1,5	11,6 :	1							
2b. „ wie vorher, mit Kohlezusatz „ „ „	14,4	13,2	3,7	5 :	1	3,5	1,7	5,2	8,5	3,4 [3]	5,9	17,8
2c. „ bei sehr starker Hitze mit „ „ „	13,7	14,5	2,7	7,4 :	1							
3. Schlappen „ „ „ „ „ „ „ „	—	8,5	1,12 [4]	10,5 [4] :	1	—	—	—	—	—	—	—
4. Schlichtspähne [5] bei mäfsiger Hitze mit „ „ „	13,8	7,5	0,8	13 :	1	2,1	*1,7*	*3,8*	4,9	1,8	—	—
5. Horn und Schlappen, zu gleichen Theilen, bei sehr starker Hitze mit Pottasche Nr. 3	25,3	12,5	—	—	—	4,0	2,2	6,2	8,1	1,3	10,1	19,5
6. 35 Horn, 65 Lumpen [6] mit Blaukali von 5, sehr starke Hitze	24,3	13,5	—	—	—	7,0	—0,6	6,4	8,8	4,9	10,8	24,5
7. Lumpen [6], mit Blaukali von 6, nach vorgenommener Entkieselung und Zusatz von 7 pC. Eisen . . .	28,6	12,3	—	—	—	—	—	—	8,0	0,89	10,6	19,5
B. Mit gewöhnlichem Blaukali (ohne Eisenzusatz).												
8. Horn, bei sehr starker Hitze, mit Blaukali Nr. 9 . .	28,7	16,1	1,25	18 :	1	8,1	*—4,7*	*3,4*	10,5	7,3	18,7	36,5
9. Lumpen, bei mäfsiger „ „ „ „ 8 . .	24,5	10,3	2,1	6,7 :	1	*6,1*	*—0,9*	*5,2*	6,6	*8,0* [3]	*14,5*	*29,0*
10. Schlappen, bei sehr starker Hitze, mit „ „ 9 . .	—	7,7	0,6	17,7 :	1	—	—	—	—	—	—	—
C. Mit Soda												
11. *Lumpen, gute, bei sehr starker* Hitze, mit Soda von 87 pC. $CNaO_3$	17,6	11,04 [7]	2,01	7,6 :	1	—	—	—	—	—	—	—

[1] Die Zahlen dieser beiden Reihen haben nur einen relativen Werth zur Vergleichung; da sie nur durch eine indirecte Berechnung aus den Analysen abgeleitet werden konnten, stimmen sie mit dem wahren Verbrauch nicht überein. Für gewöhnliches Blaukali wurde durch Aufarbeiten der wahre Verbrauch zu 20 bis 25 pC. wasserfreies Blaukali, für die Schmelzversuche mit reiner Pottasche und Lumpen zu 14,7 pC. gefunden.

[2] Die mit schräger Schrift gedruckten Zahlen gehören nicht eigentlich zu den betreffenden Schmelzversuchen, sondern nur zu analogen Verhältnissen.

[3] Nach dem Gehalt des mit kaltem Wasser gewaschenen Rückstandes berechnet; alle übrigen Zahlen dieser Reihe beziehen sich auf Rückstände, welche mit heifsem Wasser ausgewaschen waren.

[4] In der S. 81 citirten Abhandlung wurde irrthümlich die Menge des Schwefelcyankaliums zu 2,25 pC. statt 1,12 pC. angegeben.

[5] Gut lufttrocken, verloren aber bei 110° 13,3 pC. Wasser.

[6] Gut, aber feucht, verloren bei Zimmertemperatur 11 pC. Wasser.

[7] Cyannatrium und Schwefelcyannatrium in ihrem Aequivalent von Kaliumsalz ausgedrückt.

II. Analysen von dem zu vorstehenden Schmelzversuchen verwendeten Material.

1. Reine Pottasche, zu Schmelzversuch 1; 2a, b, c; 3 und 4 verwendet.

2. Blaukali von voriger Pottasche zurückerhalten.

3. Reine Pottasche, zu Schmelzversuch 5 verwendet.

4. Blaukali, von Schmelzversuch 5 zurück erhalten und für 6 verwendet.

5. Blaukali, von Schmelzversuch 6 zurück erhalten.

6. Blaukali Nr. 5, nach Entfernung der Kieselsäure zu Schmelzversuch 7 verwendet.

7. Blaukali von Schmelzversuch 7 zurück erhalten und abermals der Entkieselung unterworfen.

8. Blaukali aus dem gewöhnlichen Fabrikbetrieb, zu Schmelzversuch 9 verwendet.

9. Blaukali, wie vorher, zu Schmelzversuch 8 verwendet.

10. Blaukali, aus dem Fabrikbetrieb nach eingeführter Entkieselungsmethode zu Schmelzversuch 10 verwendet.

Sämmtliche Analysen beziehen sich auf geschmolzenes Salz.

Bestandtheile	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.
Kohlensaures Kalium . .	100,67	84,0	97,0	82,4	75,15	78,84	78,90	44,10	71,0	74,7
Kieselsaures Kalium . .	—	9,07	—	7,66	8,79	3,82	4,82	20,37	9,48	4,25
Einfach-Schwefelkalium *)	—	6,21	—	3,85	8,30	—	10,06	8,76	1,40†)	—
Chlorkalium .	—	—	2,17	7,16	10,13	—	—	—	13,05	—
Schwefelsaures Kalium . .	0,62	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Nicht bestimmte Theile und Differenz der Berechnung für einen Natriumgehalt .	—1,29	+0,72	+0,83	—1,07	—2,37	+17,34	+6,22	+26,77	+5,07	+21,05
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

*) Aus dem gesammten Gehalt an Schwefel berechnet, ohne Berücksichtigung des immer vorhandenen Mehrfach-Schwefelkaliums u. s. f.

†) Probe wurde genommen von der in der Schale eingeschmolzenen (entschwefelten) Schmelzpost, in kaltem Wasser gelöst, abgedampft und geschmolzen.

III. *Analysen von Auslaugerückständen (Schwärze).*

A. Von den Schmelzversuchen mit reiner Pottasche.

1. Schwärze von Horn mit reiner Pottasche; Rückstand der Analyse, mit heifsem Wasser ausgewaschen.

2a. Schwärze von Lumpen mit reiner Pottasche; Rückstand der Analysen mit kaltem Wasser ausgewaschen.

2b. Schwärze von Lumpen mit reiner Pottasche; Rückstand aus dem Fabrikbetrieb mit kaltem Wasser ausgewaschen.

3. Schwärze von Schlichtspähnen mit reiner Pottasche; Rückstand der Analyse; mit heifsem Wasser ausgewaschen.

4a. Schwärze von gleichen Theilen Horn und Schlappen mit reiner Pottasche; Rückstand der Analyse mit heifsem Wasser ausgewaschen.

4b. Schwärze von gleichen Theilen Horn und Schlappen; Rückstand aus dem Fabrikbetrieb; mit kaltem Wasser ausgewaschen.

5a. Schwärze von Horn und Lumpen mit dem bei dem vorigen zurückerhaltenen Blaukali (Nr. 4); Rückstand der Analyse mit heifsem Wasser ausgewaschen.

5b. Schwärze, wie vorher, mit kaltem Wasser ausgewaschen.

6a. Schwärze von Lumpen mit dem bei vorigem zurückerhaltenem und entkieseltem Blaukali (Nr. 6); Rückstand der Analyse mit heifsem Wasser gewaschen.

6b. Schwärze, wie vorher, mit kaltem Wasser gewaschen.

B. Von den Schmelzversuchen mit dem Material des gewöhnlichen Fabrikbetriebs.

7. Schwärze von Horn und Blaukali, Rückstand der Analyse; mit heifsem Wasser ausgewaschen.

8. Schwärze aus dem Fabrikbetrieb zur Zeit des Schmelzversuchs 9; mit roher Pottasche, Blaukali, Hammerschlag, Lumpen und etwas Horn; mit kaltem Wasser gewaschen.

9a. Schwärze aus dem Fabrikbetrieb, nach Einführung der Entkieselungsmethode; mit roher Pottasche, Blaukali, wenig Eisendrehspähnen, Schlappen, Schlichtspähnen und Horn; mit kaltem Wasser gewaschen.

9b. Schwärze, wie vorher, im Laboratorium mit heifsem Wasser gewaschen.

Schwärzeanalyse	Kohle	Kieselsäure	Alkalien berechnet als kohlens. Kalium
1.	24,09	14,33	6,25
2 a.	32,94	24,26	CKO_3 16,1 $CNaO_3$ 6,9
2 b.	24,74	22,33	17,04
3.	39,32	14,96	12,75
4 a.	—	15,78	5,10
4 b.	—	13,80	8,25
5 a.	—	29,84	20,07
5 b.	—		29,94
6 a.	—	—	3,18
6 b.	—	—	6,30
7.	11,55	28,28	25,40
8.	—	20,80	25,34
9 a.	—	—	12,10
9 b.	—	—	3,60

Ueber die Substitution des Wasserstoffs durch die Elemente des Stickoxyds;

von *C. S. Wood.*

In der bemerkenswerthen Abhandlung*) über die Einwirkung reducirender Körper auf Nitroverbindungen, in wel-

*) Bulletin scientifique de St. Pétersburg, X, 18 (diese Annalen XLIV, 283).

cher Zinin zuerst auf die Bildung organischer Basen durch Substitution von Wasserstoff an Stelle des Sauerstoffs hinwies, finden sich auch einige Versuche angeführt über das Verhalten des Dinitronaphtalins (Nitronaphtalese) gegen Schwefelwasserstoffsäure. Zinin giebt an, dafs sich durch die Wechselwirkung dieser beiden Körper eine basische Verbindung bildet, welche in feinen kupferrothen Nadeln krystallisirt und mit Säuren weifse schuppige Salze liefert.

In einer späteren Abhandlung*) kommt Zinin noch einmal auf die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf Dinitronaphtalin zurück und macht ausführlichere Angaben über die in dieser Reaction gebildeten Producte. Die aus dem Dinitronaphtalin entstehende Substanz krystallisirt nach dieser späteren Angabe in farblosen, stark glänzenden Nadeln von der Zusammensetzung:

$$C_5H_5N, \text{ oder } C_{10}C_{10}N_2,$$

besitzt deutlich ausgeprägte basische Eigenschaften und wird von Zinin unter dem Namen Seminaphtalidam beschrieben. Aus dieser späteren Mittheilung scheint hervorzugehen, dafs die ursprünglich beobachtete kupferrothe Färbung von der Gegenwart eines fremden färbenden Stoffes herrührt, welcher durch abwechselndes Umkrystallisiren aus Alkohol und Wasser abgeschieden werden kann.

Später ist der kupferrothe Körper wieder von Laurent**) beobachtet worden, nach dessen Angabe die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf das Dinitronaphtalin die Bildung einer carminrothen Base veranlafst. Er hat indessen diesen Körper nicht analysirt, und da die Entdeckung des Nitranilins***) mittlerweile die Existenz basischer Nitrosubstitute

---

*) Journal f. pract. Chemie, Band XXXIII, S. 29 (diese Annalen LII, 361).

**) Compt. rend. XXXI, 558.

***) Muspratt und Hofmann, diese Annalen LVII, 201.

festgestellt hatte, so ist die fragliche Verbindung bisher für Nitronaphtylamin gehalten worden.

Die rothen Krystalle sind kürzlich in meinem Laboratorium von Herrn Charles Wood genauer studirt worden; seine Versuche haben zu Resultaten geführt, welche diese Annahme keineswegs bestätigen.

Ein Strom von Schwefelwasserstoff durch eine kochende Lösung von Dinitronaphtalin in schwach alkoholischem Ammoniak geleitet, reducirt, obwohl langsam, die Nitroverbindung; die Behandlung mufs zwei bis drei Stunden fortgesetzt werden, während welcher Zeit der gröfsere Theil des Alkohols abdestillirt. Der Rückstand wird mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und die Flüssigkeit bis zum Sieden erhitzt, worauf sich, nach dem Filtriren und Erkalten, ein gelblichbraunes schwefelsaures Salz ausscheidet, das durch wiederholte Krystallisation aus siedendem Wasser gereinigt werden kann. Auf Zusatz von Ammoniak nimmt das feste schwefelsaure Salz augenblicklich eine schöne dunkel-carminrothe Farbe an; die frei gewordene Base braucht nunmehr nur noch mit kaltem Wasser gewaschen und schliefslich aus Wasser oder sehr verdünntem Alkohol umkrystallisirt zu werden.

Die so dargestellte Substanz, für welche Herr Wood den Namen *Ninaphtylamin* vorschlägt, ist ein leichtes flockiges Aggregat verfilzter kleiner nadelförmiger Krystalle, die bei einer Temperatur von 100° C. theilweise zersetzt werden. Sie sind schwer löslich in siedendem Wasser, lösen sich aber aufserordentlich leicht in Alkohol und Aether.

Bei der Analyse der im luftleeren Raume über Schwefelsäure getrockneten Base wurden Resultate erhalten, die zu der Formel

$$C_{10}H_8N_2O\ ^{*)}$$

*) H = 1; C = 12; O = 16; N = 14.

führen, ein Ausdruck, welcher durch die Untersuchung verschiedener Salze der neuen Base Bestätigung erhält.

Schwefelsaures Ninaphtylamin erhält man entweder durch Umkrystallisiren des bei Darstellung der Base gebildeten Rohproductes, oder durch Auflösen der reinen Base in verdünnter Schwefelsäure. Es bildet weifse Schuppen, die sich leicht beim Umkrystallisiren aus Wasser unter Abscheidung der Base zersetzen. Das im leeren Raume über Schwefelsäure getrocknete Salz enthält :

$$2\,(C_{10}H_8N_2O),\ H_2SO_4.$$

Chlorwasserstoffsaures Ninaphtylamin bildet nadelförmige Krystalle; sie werden auf gleiche Weise wie das schwefelsaure Salz erhalten, dem sie auch in ihrem allgemeinen Verhalten gleichen. Die Zusammensetzung ist

$$C_{10}H_8N_2O,\ HCl.$$

Das Platinsalz des Ninaphtylamins krystallisirt in ziemlich löslichen gelblichbraunen Nadeln, die auf Zusatz einer concentrirten Platinchloridlösung zur alkoholischen oder ätherischen Lösung der Base erhalten werden. Es hat die Zusammensetzung :

$$C_{10}H_8N_2O,\ HCl,\ PtCl_2.$$

Wenn es erlaubt ist, bei Abwesenheit weiterer experimenteller Begründungen eine Ansicht über die Molecularconstitution der neuen Base auszusprechen, so böte sich die einfachste Erklärung ihrer Entstehung sowohl als ihrer Zusammensetzung in der Annahme, dafs man es hier mit einem Substitutionsproduct des Naphtylamins zu thun hat, welches sich von den gewöhnlichen Nitrokörpern nur darin unterscheidet, dafs sich die Elemente des Stickoxyds statt der Untersalpetersäure dem Wasserstoffe substituirt haben :

$$\text{Naphtylamin} \quad . \; . \quad C_{10}H_9N = \left.\begin{matrix}(C_{10}H_7)\\ H\\ H\end{matrix}\right\}N$$

$$\text{Ninaphtylamin} \quad . \; . \quad C_{10}H_8N_2O = \left.\begin{matrix}(C_{10}[H_6,\ NO])\\ H\\ H\end{matrix}\right\}N.$$

Die Bildung der Base wäre alsdann in der folgenden Gleichung gegeben :

$$\underset{\text{Dinitronaphtalin}}{C_{10}(H_6[NO_2]_2)} + 4\,H_2S = 3\,H_2O + 4\,S + \underset{\text{Ninaphtylamin.}}{C_{10}(H_8NO)N}$$

Körper, in denen das Stickoxyd als Substituens auftritt, sind bis jetzt noch äufserst selten, während Nitrosubstitutionsproducte, welche die Elemente der Untersalpetersäure enthalten, in fast überreicher Anzahl vorhanden sind.

Die interessantesten Beispiele derartiger Substitution sind vielleicht die Farbstoffe, welche die Herren Church und Perkin *) bei Einwirkung des Wasserstoffs im Entstehungszustand auf Dinitrosubstitute, oder durch Einwirkung der salpetrigen Säure auf verschiedene Monamine erhalten haben.

Phenylamin	C_6H_7N,
Nitrosophenylin . . .	$C_6(H_6, NO)N$
Naphtylamin	$C_{10}H_9N$
Nitrosonaphtylin . .	$C_{10}(H_8, NO)N$.

In dieser Weise formulirt erscheinen die gedachten Körper in naher Beziehung zu der Base des Herrn Wood zu stehen, das Nitrosonaphtylin hat sogar dieselbe Zusammensetzung wie das Ninaphtylamin. Aber schon eine oberflächliche Vergleichung der Eigenschaften beider Körper schliefst jeden Gedanken an Identität derselben aus. Die Formeln des Nitrosophenylins und Nitrosonaphtylins sind überdiefs noch nicht durch die Analyse irgend welcher Verbindungen endgültig festgestellt, da sich diese Substanzen, wie die Farbstoffe im Allgemeinen, indifferent verhalten. Es ist nicht unwahrscheinlich, dafs sie, durch Anlagerung verschiedener Molecule gebildet, ein viel höheres Atomgewicht besitzen, und diese Annahme findet in der Existenz des Ninaphtylamins einige Unterstützung, insofern die Formel des letzteren durch die Analyse seiner Salze hinlänglich begründet erscheint.

---

*) Journ. of the Chem. Society, Vol. IX, 1 (Jahresber. f. 1856, 607).

Die Entdeckung des Ninaphtylamins verspricht der Gruppe der nitrirten Substitute aromatischer Monamine bedeutenden Zuwachs zu liefern.

Jeder dieser Basen entspricht wahrscheinlich eine gewöhnliche Nitroverbindung und ein dem Ninaphtylamin correspondirendes Substitutionsproduct; bis jetzt sind indessen in keiner Reihe beide Klassen gleichzeitig vertreten, wie aus einem Blick auf die bestuntersuchten Gruppen erhellt :

Phenylgruppe :		*Naphtylgruppe :*	
Phenylamin	$\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H\\H\end{matrix}\right\}N$	Naphtylamin	$\left.\begin{matrix}C_{10}H_7\\H\\H\end{matrix}\right\}N$
Unbekannt	$\left.\begin{matrix}C_6(H_4, NO)\\H\\H\end{matrix}\right\}N$	Ninaphtylamin	$\left.\begin{matrix}C_{10}(H_6, NO)\\H\\H\end{matrix}\right\}N$
Nitrophenylamin	$\left.\begin{matrix}C_6(H_4, NO_2)\\H\\H\end{matrix}\right\}N$	Unbekannt	$\left.\begin{matrix}C_{10}(H_6, NO_2)\\H\\H\end{matrix}\right\}N.$

A. W. Hofmann.

Ueber das Stickstoffselen;

von Dr. *R. Espenschied.*

Die bereits in diesen Annalen CIX, 375 erwähnte, von mir Hrn. Espenschied aufgetragene Untersuchung über die Darstellung einer Verbindung von Selen mit Stickstoff hat folgende Resultate ergeben *).

Leitet man bei gewöhnlicher Temperatur zu sublimirtem Selenchlorid, $SeCl^2$, getrocknetes, mit Luft leicht verdünntes Ammoniakgas, so tritt eine heftige wechselseitige Zersetzung

*) Auszug aus dessen Dissertation : Ueber das Stickstoffselen; Göttingen 1859.

ein und man erhält nichts als freies Selen, Salmiak, Stickgas und Wasserstoffgas. Anders ist das Verhalten, wenn man das Gefäfs, worin das Selenchlorid liegt, mit einer Kältemischung von Schnee und Kochsalz umgiebt und mit Luft oder Wasserstoffgas verdünntes Ammoniakgas zuleitet, am einfachsten, indem man den Ammoniakentwickelungsapparat mit einer Wasserstoffentwickelungsflasche in Verbindung setzt und das Gasgemenge vor dem Zutritt zum Selenchlorid durch Röhren mit gebranntem Kalk und Kalihydrat leitet, um es vollkommen zu trocknen. Das Chlorid wird dann anfangs grün und verwandelt sich nachher allmälig, unter bedeutender Volumvergröfserung, in eine braune Masse. Bei unvollkommener Abkühlung und nicht gehöriger Verdünnung des Ammoniakgases entstehen im Verlaufe der Operation Verpuffungen, wodurch zwar der Apparat nicht zertrümmert, aber doch auseinander geschleudert wird und das Product verloren geht. Es besteht aus einem Gemenge von Stickstoffselen, freiem Selen und Salmiak, enthält aber, selbst nach mehrstündiger Behandlung mit Ammoniakgas, stets noch unverändertes Selenchlorid. Es ist jedoch nicht möglich, die noch ungesättigten Theile der Masse etwa durch Zerrühren oder Zerreiben mit Ammoniakgas in Berührung zu bringen, weil sie dabei mit Heftigkeit explodiren würde. Am besten geschieht die Sättigung in einem langen weiten Glasrohr, in welchem man das Chlorid möglichst ausgebreitet hat, und zwar so rasch wie möglich, wegen seiner grofsen Zerfliefslichkeit. Leider zeigte es sich in Schwefelkohlenstoff unlöslich, so dafs dieser nicht als Lösungsmittel für eine zweckmäfsigere Einwirkung des Ammoniakgases benutzt werden konnte.

Die so erhaltene braune Masse wird unmittelbar aus dem Rohr in ein grofses Glas voll Wasser geschüttet. Es scheidet sich dabei ein lebhaft ziegelrothes Pulver ab, von dem man

die Flüssigkeit abgiefst *), worauf man es abfiltrirt, auswascht und bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure trocknet.

Dieser Körper explodirt durch einen Schlag, durch Reiben oder Erwärmen mit starkem Knall und unter Verbreitung eines rothen Rauchs von Selen. Bei 40 bis 50° wird er, ohne Zersetzung und unter starkem Zusammensintern, schwarz. Obgleich mehrere Analysen einen Selengehalt ergaben, der nahe der Formel Se^3N entsprach, so zeigte es sich doch bald, wie auch aus der Farbeveränderung in der Wärme zu vermuthen war, dafs dieser Körper nur ein Gemenge von Stickstoffselen mit freiem Selen war. Letzteres liefs sich durch Behandeln mit Schwefelkohlenstoff ausziehen, am besten aber gelang diefs mit einer Lösung von Cyankalium, in welcher das rothe Selen bekanntlich leicht löslich ist.

Das so dargestellte reine Stickstoffselen ist *orangegelb* und ändert selbst bei 150° seine Farbe nicht. Es ist so aufserordentlich explosiv, dafs die Manipulationen damit grofse Vorsicht erfordern. Der leiseste Druck veranlafst seine Detonation. Beim Erwärmen dagegen explodirt es erst bei ungefähr 200°. Es explodirt ferner momentan, wenn man es in trockenes Chlorgas bringt, ja selbst, was sonderbar genug ist, in Chlorwasserstoffgas, in welchem letzteren Falle sich nicht Selenchlorid, sondern, wie für sich, ein rother Rauch von Selen bildet. Auch beim unvollständigen Benetzen mit concentrirter Salzsäure explodirt es.

Mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure erwärmt, bildet es Ammoniak und selenige Säure, unter Abscheidung von freiem Selen. Eben so verhält es sich zu Salpetersäure, nur dafs es sich in dieser ganz auflöst. Mit concentrirter

*) Sie enthält selenige Säure und ist daher mit schwefliger Säure zu behandeln.

Kalilauge erwärmt entwickelt es Ammoniak, unter Bildung von selenigsaurem Kali und Selenkalium. In unterchlorigsaurem Natron löst es sich unter Entwickelung von Stickgas zu selensaurem Natron auf. Mit Wasser in einer zugeschmolzenen Röhre mehrere Stunden lang bis zu 150 bis 160° erhitzt verwandelt es sich vollständig in Ammoniak, selenige Säure und freies Selen.

Die von Hrn. Espenschied mit grofser Sorgfalt ausgeführten Versuche, die quantitative Zusammensetzung dieses Körpers auszumitteln *), haben nicht zu befriedigend übereinstimmenden Resultaten geführt. Durch Verhältnisse verhindert, die Analysen zu wiederholen, mufste er sich vorläufig darauf beschränken, die folgenden von ihm gefundenen mittleren Zahlen anzugeben, nämlich :

Selen	83,69
Stickstoff	16,33
	100,02.

Sie entsprechen ziemlich nahe der Formel Se^2N; allein es ist sehr wahrscheinlich, dafs dieser Körper Wasserstoff enthält. Es kann diefs geschlossen werden : 1) aus der Quantität von Selen, die er bei der Zersetzung mit Wasser von 150° abscheidet und die mit jener Formel nicht in Einklang zu bringen ist, 2) aus dem Umstand, dafs er mit Säuren, selbst mit kalter Salpetersäure, Ammoniak bildet, 3) daraus, dafs bei seiner Explosion stets deutlich der Geruch nach Selenwasserstoff wahrnehmbar ist. Nach Herrn Espenschied würde die Formel Se^6N^3H (theilbar in $Se^2NH + 2\,Se^2N$) am wahrscheinlichsten seine wirkliche Zusammensetzung ausdrücken, wonach er bestehen würde aus :

*) Die Einzelnheiten sind in der Dissertation angegeben.

Selen	84,57
Stickstoff	15,07
Wasserstoff	0,36
	100,00.

Schliesslich sei noch bemerkt, dass ich Hrn. Espenschied auch Versuche über die Darstellung einer analogen Tellurverbindung anstellen liess. Es zeigte sich aber, dass eine solche auf die obige Weise nicht hervorzubringen ist. Das sublimirte Tellurchlorid, $TeCl^2$, absorbirt das Ammoniakgas viel ruhiger, als es bei dem Selenchlorid der Fall ist, und Abkühlung ist dabei unnöthig. Es schwillt dabei bedeutend auf und wird in eine grüngelbe Masse verwandelt, die in trockener Luft nicht zerfliesst. In Wasser zerfällt sie in tellurige Säure und Salmiak. Beim Erhitzen in einem Glasrohr giebt sie metallisches Tellur, Salmiak, Salzsäuregas und Stickgas. Sie besteht aus $TeCl^2 + 2 NH^3$.

	Analyse	Theorie
Tellur	37,80	38,27
Chlor	41,61	41,88
Ammoniak	20,59	19,85
	100,00	100,00.

W.

Untersuchungen über die Korksäure;

von *A. Riche**).

Der Baryt wirkt in der Kälte nicht auf die Korksäure ein, aber erhitzt man diese Säure mit überschüssigem Baryt,

*) Compt. rend. XLIX, 304.

so tritt gegen 80° eine lebhafte Einwirkung ein, weifse Dämpfe entwickeln sich und in der Vorlage verdichtet sich eine farblose oder schwach gelbliche Flüssigkeit.

Bei nochmaliger Destillation der letzteren siedet der gröfsere Theil derselben bei 76°; dieser Theil ergab bei der Analyse eine der Formel $C_{12}H_{14}$ entsprechende Zusammensetzung, welche Formel einer Condensation auf 4 Volume entspricht; die Dampfdichte wurde = 3,17 gefunden und berechnet sich zu 2,97.

Die Bildung dieses Kohlenwasserstoffs erklärt sich leicht nach der Gleichung :

$$C_{16}H_{12}O_6, 2\,HO + 4\,BaO = C_{12}H_{14} + 4\,(BaO, CO_2).$$

Dieser Kohlenwasserstoff ist eine leicht bewegliche, das Licht stark brechende Flüssigkeit, von 0,671 spec. Gewicht bei 26°. Er hat einen schwach aromatischen Geruch; er ist unlöslich in Wasser, löst sich aber leicht in Alkohol und in Aether. Er läfst sich anzünden und brennt mit heller, blau gesäumter Flamme. Bei dem Einleiten von trockenem Chlorgas erhitzt er sich und wird er unter Entwickelung von Chlorwasserstoff zähe; Brom und Jod wirken in ähnlicher Weise auf ihn ein. Concentrirte Salpetersäure wirkt schon bei gewöhnlicher Temperatur auf ihn ein, unter Entwickelung röthlicher Dämpfe; aber die beiden Flüssigkeiten mischen sich nicht, wie wenn man Benzol mit Salpetersäure behandelt, sondern der Kohlenwasserstoff schwimmt oben auf. Schwefelsäure färbt ihn schwach violett.

Die Formel dieses Kohlenwasserstoffs scheint ihn in die Reihe zu stellen, die von dem Sumpfgas ausgeht; doch ist es wahrscheinlicher, dafs er nicht in diese Reihe selbst, sondern in eine, deren Glieder mit der der eben erwähnten isomer sind, gehört. Das zunächst niedrigere Glied $C_{10}H_{12}$ siedet nämlich bei 30°; für $C_{12}H_{14}$ sollte man somit einen

bei etwa 50° liegenden Siedepunkt erwarten. Wie schon angegeben, siedet aber der oben beschriebene Kohlenwasserstoff bei etwa 80°.

Ich habe aufserdem gefunden, dafs die Oenanthylsäure $C_{14}H_{14}O_4$ bei dem Erhitzen mit überschüssigem Baryt nicht ein bei 75 bis 80° siedendes Product, sondern ein Destillat giebt, welches constant bei 55° siedet; mit der Untersuchung der letzteren Substanz bin ich noch beschäftigt.

Der oben beschriebene Kohlenwasserstoff ist auch nicht mit dem Aethylbutyl $\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_8H_9\end{matrix}\right\} = C_{12}H_{14}$ identisch, welches Wurtz durch Einwirkung von Natrium auf eine Mischung von Jodäthyl und Jodbutyl dargestellt hat; dieses siedet bei 62°.

Es ist wahrscheinlich, und ich bin eben mit Untersuchungen über diesen Gegenstand beschäftigt, dafs die Glieder der von der Oxalsäure ausgehenden Reihe zweibasischer Säuren $C_nH_{n-2}O_8$ bei Einwirkung von überschüssigem Baryt Kohlenwasserstoffe geben, die mit den aus den Gliedern der Reihe der fetten Säuren $C_nH_nO_4$ entstehenden nur isomer und nicht identisch sind.

Ueber das Rautenöl;

von Dr. *Wilhelm Hallwachs.*

Nach den Angaben von Will, Gerhardt, Cahours und Wagner kommt dem von einer kleinen Menge eines Kohlenwasserstoffs gereinigten Rautenöl die Formel $C_{20}H_{20}O_2$ zu, und man hielt dasselbe für Caprinaldehyd, da es Gerhardt und Cahours gelungen war, durch Oxydation mit

Salpetersäure Caprinsäure daraus zu erhalten und Wagner die Verbindungen des Oels mit Ammoniak und zweifach-schwefligsaurem Ammoniak darstellte, welche letztere nebst den Verbindungen des Oels mit zweifach-schwefligsaurem Kali und Natron Bertagnini näher untersuchte.

G. Williams hat nun neuerdings das Oel wieder untersucht und dasselbe abweichend zusammengesetzt gefunden. Er fand aufser dem Terpentinöl und dem Borneol isomeren Substanzen der Hauptmenge nach den Körper $C_{22}H_{22}O_2$, welchen er als Euodylaldehyd bezeichnet, und eine geringe Menge Laurylaldehyd $C_{24}H_{24}O_2$.

Mit der Bearbeitung des Artikels „Rautenöl" für Gmelin's Handbuch beschäftigt, glaubte ich wegen der widersprechenden Angaben über seine Zusammensetzung dasselbe nochmals der Untersuchung unterwerfen zu müssen.

Zu diesem Zwecke stellte ich mir reines Rautenöl aus käuflichem auf folgende Weise dar.

1 Pfund Rautenöl wurde der fractionirten Destillation unterworfen. Es fing schon bei 160° an zu sieden und zwischen 160 und 170° ging ein ziemlich grofser Theil über. Es wurde nun von 10 zu 10° die Vorlage gewechselt; bei 240° war fast alles übergegangen und es blieb in der Retorte eine geringe Menge eines braunen dicken, unangenehm riechenden Oeles. Die erhaltenen Destillate wurden nun mit zweifach-schwefligsaurem Ammoniak behandelt, wobei erst die über 205° übergegangenen Producte beim Schütteln sogleich zu einer weifsen schleimigen Masse wurden, die beim Stehen an einem kühlen Orte völlig zu verfilzten voluminösen Schuppen erstarrte. Diese wurden mehrmals mit Weingeist, in welchem sie sich nur träge lösten, abgewaschen, zwischen Fliefspapier völlig abgeprefst, in einem Cylinder mit Kalilauge übergossen, geschüttelt, das abgehobene Rautenöl mit Wasser gewaschen und über Chlorcalcium rectificirt. Zur Abscheidung der letzten

Antheile anhängender fremder Oele wurde das Destillat nochmals mit zweifach-schwefligsaurem Ammoniak geschüttelt und die erhaltene Verbindung wie angegeben weiter behandelt.

Das Oel ist farblos, riecht angenehm, schwach nach Raute. Es siedet zwischen 213 und 216°. Schwach erwärmt brennt es mit leuchtender, wenig gefärbter Flamme.

Das aus den Destillaten von 205 bis 220° und von 220 bis 240° erhaltene reine Oel wurde einzeln der Analyse unterworfen und beide vollkommen gleichartig zusammengesetzt gefunden.

			205 bis 220° Mittel von zwei Analysen	220 bis 240° Mittel von zwei Analysen
C_{22}	132	77,64	77,63	77,63
H_{22}	22	12,94	13,09	12,87
O_2	16	9,42	9,28	9,50
$C_{22}H_{22}O_2$	170	100,00	100,00	100,00.

Aufser dem von mir selbst rein dargestellten Rautenöl analysirte ich noch ein Präparat, welches sich in der Sammlung der hiesigen polytechnischen Schule vorfand, bezeichnet „Caprinaldehyd aus zweifach-schwefligsaurem Caprinaldehyd-ammoniak". Vor der Analyse war das Oel nochmals über Chlorcalcium rectificirt worden :

	Mittel aus drei Analysen
C	77,70
H	12,93
O	9,37
	100,00.

Die von 160 bis 205° übergegangenen Producte erwiesen sich als Terpentinöl, mit welchem man in reichem Mafse das käufliche Rautenöl zu „prolongiren" scheint.

Aus den gegebenen Analysen geht entschieden hervor, dafs dem reinen Rautenöl die Formel $C_{22}H_{22}O_2$ zukommt.

Man kann es somit nicht als Caprinaldehyd betrachten; ja es erscheint zweifelhaft, ob dieser Körper überhaupt ein Aldehyd sei und nicht vielleicht der Gruppe der Acetone beigezählt werden mufs.

Ich habe die Untersuchung des Rautenöls nicht weiter fortgesetzt, da ich privatim von Herrn Prof. Strecker erfuhr, dafs in dessen Laboratorium dieselbe vorgenommen wurde und man besonders in der zuletzt angedeuteten Beziehung bereits zu entscheidenden Resultaten gelangt ist, welche demnächst in diesen Blättern mitgetheilt werden. Ich gebe daher nur meine Analysen, welche als Verification der Angaben von Williams dienen mögen.

Stuttgart, 20. September 1859.

Ueber die Identität des Aethylidenchlorürs und des Chlorürs des gechlorten Aethyls;

von *Fr. Beilstein* *).

Durch Behandlung des Aldehyds mit Phosphorsuperchlorid erhielt Wurtz eine organische Chlorverbindung $\text{Ɵ}_2H_4Cl_2$, welche er vorläufig als Aethylidenchlorür bezeichnete. Diese Verbindung ist mit der s. g. Flüssigkeit der holländischen Chemiker oder dem Aethylenchlorür isomer. Ich habe einige Versuche darüber angestellt, ob diese Verbindung mit dem ebenso zusammengesetzten s. g. Chlorür des gechlorten Aethyls, dieser von Regnault dargestellten Substanz, identisch oder isomer ist. Bei der Vergleichung der Eigenschaften

*) Compt. rend. XLIX, 134.

der letzteren Substanz und des Aethylidenchlorürs fiel mir die Uebereinstimmung derselben auf. Der Siedepunkt des Aethylidenchlorürs wird bei 58 bis 59°, der des Chlorürs des gechlorten Aethyls bei 64° angegeben, während das Aethylenchlorür bei 82,5° siedet. Das spec. Gewicht des Chlorürs des gechlorten Aethyls ist 1,174 bei 14° (Regnault), das des Aethylidenchlorürs 1,189 bei 4,3° (Geuther), des Aethylenchlorürs 1,256 bei 12° (Regnault).

Die für das s. g. Chlorür des gechlorten Aethyls und das Aethylidenchlorür hier hervortretende Uebereinstimmung hat sich mir bei allen Versuchen, die ich mit diesen beiden Substanzen anstellte, bestätigt, so dafs man mit gröfster Wahrscheinlichkeit beide als identisch betrachten kann.

Die Differenz in den Siedepunktsangaben (58 bis 59° und 64°) mufs dem zugeschrieben werden, dafs eine Beimischung stärker gechlorter, weniger flüchtiger Producte in dem s. g. Chlorür des gechlorten Aethyls sich nicht vermeiden läfst. Ich erhielt bei der Analyse der Portion der letzteren Substanz, die schon unter 60° (zwischen 50 und 60°) übergegangen war) folgende Zahlen :

	gefunden	berechnet
Kohlenstoff	23,89	24,24
Wasserstoff	4,36	4,04.

Bei der Einwirkung des Aethylidenchlorürs auf Aether-Natron hatten Wurtz und Frapolli s. g. Aldehydenchlorür erhalten. Ich habe diesen Versuch mit dem Chlorür des gechlorten Aethyls wiederholt und gleichfalls Aldehydenchlorür, von ganz denselben Eigenschaften, erhalten. Bei diesen Reactionen bildet sich eine kleine Menge Acetal, dessen Entstehung auch Wurtz und Frapolli bei der Einwirkung von Aethylidenchlorür auf Aether-Natron beobachtet haben.

Das Aethylidenchlorür und das Chlorür des gechlorten Aethyls haben denselben Geruch. — Das Chlorür des ge-

chlorten Aethyls wird, wenn in einer zugeschmolzenen Röhre mit einer alkoholischen Lösung von essigsaurem Kali im Oelbad erhitzt, zu Chlorwasserstoffsäure und Aldehydenchlorür zersetzt. Das Aethylidenchlorür verhält sich in derselben Weise. Alkoholische Ammoniaklösung zersetzt gleicherweise die beiden Chlorverbindungen zu Chlorwasserstoff und Aldehydenchlorür. Silbersalze wirken auf beide Chlorverbindungen nicht ein. Das Aethylidenchlorür wird durch Chlor leicht angegriffen; wird es der Einwirkung des letzteren in dem directen Sonnenlicht ausgesetzt, so bilden sich bald Krystalle von Anderthalbfach-Chlorkohlenstoff, die mit denen aus dem Chlorür des gechlorten Aethyls erhaltenen identisch sind.

Findet diese Uebereinstimmung ganz allgemein statt, was andere Versuche noch bestätigen müssen, die ich für andere Reihen anzustellen beabsichtige, so würden mehrere vermeintlich verschiedene Reihen isomerer Verbindungen wegfallen.

Ueber den Einflufs, welchen das Sonnenlicht auf das thierische und pflanzliche Stärkmehl, den Rohrzucker, die Oxalsäure u. s. w. ausübt und über einige Körper, welche diese Wirkung begünstigen oder aufheben;

von *Nièpce de St. Victor* und *Lucian Corvisart**).

Das Sonnenlicht modificirt und verwandelt durch eine ihm eigenthümliche Wirkung einige amylumartige Substanzen und mehrere ihrer Derivate.

---

*) Auszug aus einer am 5. September der Pariser Academie der Wissenschaften übergebenen Abhandlung, auf den Wunsch der Verfasser mitgetheilt von M. Schiff.

In einer ausführlicheren Abhandlung, welche noch in diesem Jahre bei Masson erscheinen wird, werden wir die näheren Versuchsbedingungen specieller erörtern, unter denen die folgenden Resultate erhalten wurden.

Wenn man zwei einprocentige Lösungen von Amylum unter ganz gleichen Umständen bereitet hat und die eine im Dunkeln bewahrt, die andere dem Sonnenlicht aussetzt, so wird die letztere sehr bald am Polarisationsapparat eine Ablenkung bewirken, es bildet sich mehr Dextrin und Zucker.

Nimmt man *sehr schwache* Lösungen (etwa $^1/_{2000}$), so geht alles Amylum anfangs, nach 6-, 12- oder 18stündiger Einwirkung der Sonne, durch eine Stufe hindurch, in welcher es, ohne das polarisirte Licht abzulenken, doch schon die Eigenschaften des primitiven Amylums verloren hat und sich mehr dem Inulin nähert.

Mehrere Substanzen beschränken oder vernichten diese umwandelnde Wirkung des Lichtes auf das Amylum; so milchsaures oder citronsaures Eisen, Mercursublimat.

Weinsaures Eisenkali hingegen, welches schon im Dunkeln die Verwandlung des Stärkmehls begünstigt, wirkt bei Zutritt des Sonnenlichtes wenigstens noch um ein Dritttheil stärker.

Aber salpetersaures Uranoxyd verdreifacht, versechsfacht, verzehnfacht selbst die Wirkung des Lichtes auf das Amylum.

Ob hier das Licht allein wirkt, oder nur die Wirkung einleitet, jedenfalls kommt dem Lichte bei diesen kräftigen Umwandlungen eine ursächliche Rolle zu.

Dextrin und Rohrzucker aber verhielten sich bei Gegenwart der hier zum Versuch benutzten Substanzen ganz gleich, mochten sie dem Lichte ausgesetzt, oder im Dunkeln aufbewahrt worden sein.

Merkwürdig ist das Verhalten der Oxalsäure. Eine vierprocentige Lösung dieser Substanz mit einer einprocentigen Lösung von salpetersaurem Uranoxyd bis zum Sieden erhitzt, zeigt selbst wenn sie 40 Stunden lang in der Brutwärme, aber *im Dunkeln aufbewahrt wird*, durchaus keine Veränderung, aber es genügt den Deckel des Apparates aufzuheben, um dem Lichte, selbst bei bedecktem Himmel, einen momentanen Eingang zu gestatten, damit sich augenblicklich Gasblasen entwickeln. Liefs man jedoch im August eine einzige Stunde lang die freie Morgensonne einwirken, so konnte man durch diese Zersetzung eine ansehnliche Quantität brennbaren Kohlenoxydgases aufsammeln. Es kommt hierbei weder die Wirkung der Säure des Salzes, noch die der Wärme in Betracht, denn die Verfasser haben dieselbe Wirkung beobachtet, wenn sie bei 0° Wärme operirten und sich statt des salpetersauren Salzes des reinen Uranoxydes bedienten.

Nach directen Versuchen am thierischen Amylum (glycogene Substanz) geht auch dieser Körper im Lichte viel reichlicher und schneller in Zucker über, als im Dunkeln.

Aber salpetersaures Uranoxyd, weit entfernt hier die Wirkung des Sonnenlichtes zu vermehren, *verhindert* und *beschränkt* sie vielmehr.

Es ist sehr merkwürdig, dafs, wie Schiff gefunden, das thierische Amylum in der Leber der Frösche sich im Winter nicht in Zucker verwandelt, wie es das Stärkmehl in den Pflanzen in dieser Jahreszeit ebenfalls nicht thut.

Nach Schiff's Versuchen tritt der gröfste Reichthum an Zucker in der Leber zu der Zeit auf, in welcher die süfsen Früchte reifen *).

Man könnte nach dem Vorhergehenden vielleicht erklären, wie so die zuckerbildende Substanz, die im Haut-

*) Diefs gilt nur für die Leber von Rana esculenta. Schiff.

gewebe des Fötus so reichlich vorhanden ist, sogleich nach der Geburt für immer verschwindet. Wirkt hier nicht der Uebergang aus dem Dunkel in das Licht?

Es ist indessen nicht aufser Acht zu lassen, dafs schon ein sehr schwaches Licht zur Wirkung ausreicht, besonders wenn es durch die Gegenwart von Salzen unterstützt wird, und dafs die amylogenen Thätigkeiten des Menschen und der meisten Thiere keine Unterbrechung im Winter erleiden.

Wenn aber, wie kaum zu zweifeln, das Licht auch bei den Umwandlungen im thierischen Körper eine langsame aber sehr mächtige Rolle spielt, so ist es einleuchtend, dafs die Kenntnifs der Stoffe, welche solche Einflüsse des Lichtes begünstigen oder hindern, für die Medicin in gewisser Beziehung sehr wichtig werden dürfte. Wir erinnern nur an die Verhältnisse des Diabetes und die bereits bemerkte Einwirkung des Lichtes auf die Scrophelkranken.

Die eigentlichen, inneren Vorgänge der Ernährung sind ja bis jetzt noch ganz *im Dunkel* geblieben, und so dürfte jede Andeutung willkommen sein, die zu weiteren Forschungen führt.

Ueber die Einwirkung der Säuren auf Glycol;

von Dr. *Maxwell Simpson.*

Zweite Abhandlung*).

Seit der Veröffentlichung meiner ersten Abhandlung über diesen Gegenstand habe ich ein passenderes Verfahren,

*) Proceedings of the London R. Soc. X, 114. Die erste Abhandlung vgl. Bd. CXII, S. 146 dieser Annalen.

das Glycol-Chloracetin darzustellen, entdeckt. Ich habe gefunden, dafs das einfach-essigsaure Glycol durch die Einwirkung von Salzsäure eben so rasch zu dieser Verbindung umgewandelt wird, wie eine Mischung von Essigsäure und Glycol. Da das einfach-essigsaure Glycol leicht zu bereiten ist und zu diesem Zweck nicht einmal ganz rein zu sein braucht, so läfst sich das Glycol-Chloracetin nach dem neuen Verfahren in grofsem Mafsstab und mit äufserster Leichtigkeit darstellen. Man braucht nur in das bei 100° erhaltene einfach-essigsaure Glycol trockenes Chlorwasserstoffgas einzuleiten, bis die Menge des sich auf Zusatz von Wasser ausscheidenden Oels nicht mehr zunimmt. Das Ganze wird dann mit Wasser gut gewaschen, mittelst Chlorcalcium getrocknet und der Destillation unterworfen. Fast Alles geht zwischen 144 und 146° über. So dargestellte Flüssigkeit ergab bei der Analyse folgende Zahlen, welche über die Identität derselben mit Glycol-Chloracetin keinen Zweifel lassen :

	berechnet	gefunden
C_8	39,18	39,01
H_7	5,71	5,83
O_4	26,14	—
Cl	28,97	—

Die Reaction, bei welcher diese Verbindung entsteht, läfst sich ausdrücken durch die Gleichung :

$$\left.\begin{matrix} C_4H_4 \\ C_4H_3O_2 \\ H \end{matrix}\right\} O_4 + HCl = \left.\begin{matrix} C_4H_4 \\ C_4H_3O_2 \end{matrix}\right\} \begin{matrix} O_2 \\ Cl \end{matrix} + 2\,HO.$$

Ich habe die Dampfdichte des Glycol-Chloracetins bestimmt und dabei Resultate erhalten, welche die von mir für diese Verbindung gegebene Formel bestätigen. Ich fand die Dampfdichte = 4,369; sie berechnet sich für eine Condensation auf 4 Volume zu 4,231. — Ich habe auch festgestellt, dafs bei der Einwirkung von Kalilösung auf Glycol-Chloracetin Aethylenoxyd, und nicht Glycol, entsteht; der Vorgang ist :

$$\left.\begin{matrix}C_4H_4\\C_4H_3O_2\\Cl\end{matrix}\right\}O_2 + 2\left.\begin{matrix}H\\K\end{matrix}\right\}O_2 = \left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\K\end{matrix}\right\}O_2 + KCl + C_4H_4O_2 + 2HO.$$

Einwirkung des Glycol-Chloracetins auf buttersaures Silber; Bildung von butteressigsaurem Glycol. — Aequivalente Gewichtsmengen von Glycol-Chloracetin und buttersaurem Silber wurden in einem langhalsigen Kolben bei einer zwischen 100 und 200° schwankenden Temperatur erhalten, bis die ganze Menge des Silbersalzes zu Chlorsilber umgewandelt war. Das Product wurde dann mit Aether digerirt und die filtrirte Flüssigkeit der Destillation unterworfen. Sobald aller Aether ausgetrieben war, stieg das Thermometer rasch auf 180°, und zwischen dieser Temperatur und 215° ging nun fast Alles über. Dieses Destillat wurde fractionirt aufgefangen, und von dem zwischen 208 und 215° Uebergegangenen die Zusammensetzung bestimmt. Die hier erhaltenen Zahlen führen zu der Formel des butteressigsauren Glycols, $\left.\begin{matrix}C_4H_4\\C_4H_3O_2\\C_8H_7O_2\end{matrix}\right\}O_4$, wie aus folgender Zusammenstellung ersichtlich ist:

	berechnet	gefunden	
C_{16}	55,17	54,31	55,58
H_{14}	8,04	8,20	7,97
O_8	36,79	—	—

Ich bestimmte auch die Menge der Säuren quantitativ, indem ich ein bekanntes Gewicht des butteressigsauren Glycols mit Barythydrat auf die bekannte Weise erhitzte. Die Quantität schwefelsaurer Baryt, welche ich erhielt, gab 2,2 Aeq. Säure in 1 Aeq. der analysirten Substanz an. Dafs hier ein Ueberschufs an Säure gefunden wurde, beruhte wohl darauf, dafs der untersuchten Substanz noch etwas freie Buttersäure beigemischt war. Die Bildung des butteressigsauren Glycols erklärt sich nach folgender Gleichung :

$$\left.\begin{matrix} C_4H_4 \\ C_4H_3O_2 \\ Cl \end{matrix}\right\} O_2 + \left.\begin{matrix} C_8H_7O_2 \\ Ag \end{matrix}\right\} O_2 = \left.\begin{matrix} C_4H_4 \\ C_4H_3O_2 \\ C_8H_7O_2 \end{matrix}\right\} O_4 + AgCl.$$

Bei vielen Reactionen ersetzt Chlor $H + O_2$ oder wird es durch diese Atomgruppe ersetzt; hier wird es durch die Atomgruppe $C_8H_7O_2$ (äq. H) $+ O_2$ ersetzt.

Die von mir als butteressigsaures Glycol benannte Verbindung schmeckt bitter und scharf. Sie ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol. Sie ist specifisch schwerer als Wasser. Sie ist ein sehr beständiger Körper; Kalilauge zersetzt sie selbst bei dem Kochen nur schwierig.

Ich zweifle nicht daran, dafs sich noch viele analoge Verbindungen auf die so eben beschriebene Art darstellen lassen.

Einwirkung des Glycol-Chloracetins auf Natrium-Alkoholat. — In der Hoffnung, eine zwischen zweifach-essigsaurem Glycol und Diäthylglycol intermediäre Verbindung zu erhalten, beschlofs ich, die Einwirkung des Glycol-Chloracetins auf Natrium-Alkoholat zu untersuchen; ich dachte, der gewünschte Körper möge sich bilden entsprechend der Gleichung :

$$\left.\begin{matrix} C_4H_4 \\ C_4H_3O_2 \\ Cl \end{matrix}\right\} O_2 + \left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ Na \end{matrix}\right\} O_2 = \left.\begin{matrix} C_4H_4 \\ C_4H_3O_2 \\ C_4H_5 \end{matrix}\right\} O_4 + NaCl.$$

Um hierüber Gewifsheit zu haben, erhitzte ich äquivalente Mengen beider Substanzen in einem zugeschmolzenen Kolben etwa zwei Stunden lang im Wasserbad. Meine Erwartungen gingen indessen nicht in Erfüllung. Nach Eröffnung des Kolbens fand ich, dafs die Einwirkung zu weit vorgeschritten war, sofern sich zugleich mit dem Chlornatrium Essigäther gebildet hatte.

Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure und Buttersäure auf Glycol; Bildung von Glycol-Chlorbutyrin. — Die letztere Verbindung wird in ähnlicher Weise wie die homologe Essig-

säure-Verbindung dargestellt, nämlich durch Einleiten eines Stromes von trockenem Chlorwasserstoffgas in eine bei 100° erhaltene Mischung äquivalenter Gewichtsmengen von Buttersäure und Glycol. Sobald die Einwirkung beendet ist, wird das Product mit Wasser gut gewaschen, mittelst Chlorcalcium getrocknet und der Destillation unterworfen. Der gröfsere Theil geht zwischen 160 und 182° über. Dieser mufs nochmals rectificirt und die zwischen 175 und 182° übergehende Portion besonders aufgefangen werden. Letztere gab bei der Analyse Resultate, die mit der Formel $\left.\begin{matrix} C_4H_4 \\ C_8H_7O_2 \\ Cl \end{matrix}\right\} O_2$ übereinstimmen, wie aus folgender Zusammenstellung ersichtlich ist :

	berechnet	gefunden	
C_{12}	47,84	47,76	—
H_{11}	7,30	7,31	—
O_4	21,28	—	—
Cl	23,58	—	23,88

Die Reaction, auf welcher die Bildung dieses Körpers beruht, läfst sich ausdrücken durch die Gleichung :

$$\left.\begin{matrix} C_4H_4 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_4 + \left.\begin{matrix} C_8H_7O_2 \\ H \end{matrix}\right\} O_2 + HCl = \left.\begin{matrix} C_4H_4 \\ C_8H_7O_2 \\ Cl \end{matrix}\right\} O_2 + 4\,HO.$$

Glycol-Chlorbutyrin, wie ich diese Verbindung nennen will, hat einen scharfen und etwas bitteren Geschmack; es siedet bei etwa 190°; sein spec. Gewicht ist bei 0° = 1,0854. Es ist unlöslich in Wasser, aber löslich in Alkohol. Es wird durch eine siedende Kalilösung nur schwierig, aber durch festes Aetzkali rasch zersetzt, wobei Chlorkalium, buttersaures Kali und Aethylenoxyd entstehen.

Ich habe festgestellt, dafs butteressigsaures Glycol, die S. 117 f. beschriebene Aetherart, aus dieser Verbindung durch die Einwirkung von essigsaurem Silber eben so gut, als aus Glycol-Chloracetin dargestellt werden kann. Man verfährt

ganz in der oben angegebenen Weise, nur mit dem Unterschied, dafs die aufeinander einwirkenden Substanzen nicht über 150° erhitzt werden dürfen. Das auf diese Art dargestellte butteressigsaure Glycol ergab bei der Analyse folgende Resultate :

	berechnet	gefunden
C_{16}	55,17	56,29
H_{14}	8,04	8,75
O_8	36,79	—

Die Menge dieser Substanz, welche zu meiner Verfügung stand, war so klein (da der gröfsere Theil des von mir erhaltenen Productes verloren gegangen war), dafs ich sie nicht vollständig reinigen konnte; defshalb stimmen die gefundenen Zahlen nicht ganz gut mit den berechneten.

Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure und Benzoësäure auf Glycol; Bildung von Glycol-Chlorbenzoycin. — Auf eine Mischung äquivalenter Gewichtsmengen von Glycol und vorher geschmolzener und gepulverter Benzoësäure liefs ich während mehrerer Stunden trockenes Chlorwasserstoffgas einwirken; die Mischung wurde während der Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure, ebenso wie diefs bei der Darstellung der im Vorhergehenden besprochenen analogen Verbindungen geschah, auf 100° erhitzt erhalten. Das so dargestellte Product war eine weiche weifse Masse und enthielt eine beträchtliche Menge unverbunden gebliebener Benzoësäure. Diese wurde in der Art beseitigt, dafs die Masse mit heifsem Wasser geschüttelt wurde, bis sie bei dem Erkalten nicht mehr fest wurde sondern vollkommen flüssig blieb. Zuletzt wurde sie in Alkohol gelöst und aus dieser Lösung mittelst Wasser niedergeschlagen. Der so erhaltene Körper wurde nach dem Trocknen im leeren Raum über Schwefelsäure, ohne vorher der Destillation unterworfen zu sein, analysirt (I). Ein anderes in gleicher Weise dargestelltes Präparat wurde

nach vorgängiger Destillation analysirt (II); bei der Destillation ging unter 254° kein Tropfen über, sondern Alles zwischen 254 und 270°; das zwischen 260 und 270° Uebergehende wurde besonders aufgefangen, und dieses zur Ausführung der Analyse verwendet. Die bei den Analysen erhaltenen Zahlen stimmen mit den von der Formel $\left.\begin{matrix} C_4H_4 \\ C_{14}H_5O_2 \\ Cl \end{matrix}\right\} O_2$ überein :

	berechnet	gefunden I	gefunden II
C_{18}	58,54	59,70	58,69
H_9	4,87	5,01	5,31
O_4	17,35	—	—
Cl	19,24	17,93	—

Dem nicht destillirt gewesenen Präparat war ohne Zweifel eine Spur freier Benzoësäure beigemischt, was wohl auf den Kohlenstoff- und Chlorgehalt, aber nicht auf den Wasserstoffgehalt von Einflufs sein mufste.

Glycol-Chlorbenzoÿcin, wie man diesen Körper nennen kann, schmeckt scharf und etwas bitter, ist unlöslich in Wasser aber leicht löslich in Alkohol und in Aether, wird durch siedende Kalilösung nur schwierig, durch festes Aetzkali leicht zersetzt, und liefert dabei ganz entsprechende Zersetzungsproducte wie die bereits besprochenen analogen Substanzen.

Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Glycol; Bildung von Aethylenjodid oder Glycol-Jodhydrin. — Jodwasserstoffgas wird von Glycol sehr begierig absorbirt; beträchtlich viel Wärme wird während des Einleitens des Gases entwickelt, und die Flüssigkeit wird schwarz und dickflüssig durch die Ausscheidung von freiem Jod. Wird das Jod mittelst verdünnter Kalilösung beseitigt, so kommt eine Masse kleiner weifser Krystalle zum Vorschein, die ich sogleich für

Aethylenjodid hielt. Um keinen Zweifel hierüber zu lassen, unterwarf ich die Krystalle, nach vorgängiger Reinigung derselben durch Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol, der Analyse; die hierbei erhaltenen Zahlen stimmen mit der Formel des Aethylenjodids :

	berechnet	gefunden
C_4	8,51	8,73
H_4	1,42	1,78
J_2	90,07	—

Die Reaction, auf welcher die Bildung des Aethylenjodids beruht, läfst sich ausdrücken durch die Gleichung :

$$\left.\begin{matrix} C_4H_4 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_4 + 2\,HJ = C_4H_4J_2 + 4\,HO.$$

Dafs die Einwirkung der Jodwasserstoffsäure auf Glycol so wesentlich von der des Chlorwasserstoffs verschieden ist, beruht ohne Zweifel darauf, dafs die chemische Anziehung zwischen Jod und Wasserstoff viel geringer ist, als die zwischen Chlor und Wasserstoff.

Verhindert man andererseits, dafs die Temperatur des Glycols während des Einleitens von Jodwasserstoffgas steigt, indem man das es enthaltende Gefäfs mit kaltem Wasser umgiebt, so wird ein flüssiges Product erhalten, das von ausgeschiedenem Jod dunkelbraun gefärbt ist. Ich habe bis jetzt noch kein Mittel gefunden, dieses Product zu reinigen, da es in Wasser löslich ist und sich bei der Destillation zersetzt. Ich glaube jedoch, dafs es die dem von Wurtz entdeckten Glycol-Chlorhydrin $\left.\begin{matrix} C_4H_4 \\ H \end{matrix}\right\} \begin{matrix} O_2 \\ Cl \end{matrix}$ entsprechende Jodverbindung ist. Ein Theil dieser Flüssigkeit, welchen ich von freiem Jod einfach durch Schütteln mit Quecksilber befreit hatte, gab bei der Analyse Zahlen, welche mit den von der Formel des Glycol-Jodhydrins geforderten erträglich übereinstimmten; nach beendigter Analyse fand ich jedoch,

dafs beträchtlich viel Quecksilberjodid darin gelöst war. Ein anderer Theil, aus welchem ich das freie Jod mittelst metallischen Silbers beseitigt hatte, gab bei der Analyse 11,1 pC. Kohlenstoff und 3,5 Wasserstoff, während 13,9 pC. Kohlenstoff und 3,0 pC. Wasserstoff hätten erhalten werden sollen. Uebrigens ist eine Analyse gar nicht nöthig, um über die Zusammensetzung dieses Körpers Aufschlufs zu geben. Die bei der Einwirkung von Kali sich bildenden Producte geben einen eben so sicheren Anhaltspunkt zur Beurtheilung der Zusammensetzung ab, als eine Analyse es thun könnte. Diese Producte sind Jodkalium und Aethylenoxyd.

Glycol-Jodhydrin ist löslich in Wasser und in Alkohol. unlöslich in Aether. Es erregt zuerst keinen Geschmack auf der Zunge, aber nach einiger Zeit schmeckt es im höchsten Grade brennend. Bei dem Erhitzen wird es zu Aethylenjodid und vermuthlich zu Glycol zersetzt. Auf Silbersalze wirkt es mit grofser Heftigkeit ein.

Einwirkung von Jodwasserstoffsäure und Essigsäure auf Glycol; Bildung von Glycol-Jodacetin. — Ein Strom von Jodwasserstoffgas wurde in eine kalt gehaltene Mischung äquivalenter Mengen von krystallisirbarer Essigsäure und Glycol geleitet. Sobald eine Probe der Flüssigkeit bei Zusatz von Wasser eine erhebliche Menge einer ölartigen Ausscheidung gab, wurde die Einwirkung des Jodwasserstoffs unterbrochen, denn bei allzulanger Einwirkung desselben entsteht leicht Aethylenjodid. Das so erhaltene Product wurde mit sehr verdünnter Kalilösung gewaschen, im leeren Raum getrocknet und analysirt. Die bei der Analyse erhaltenen Zahlen stimmen, wie aus folgender Zusammenstellung hervorgeht, mit der

Formel $\left.\begin{matrix} C_4H_4 \\ C_4H_3O_2 \end{matrix}\right\} O_2$:
J

	berechnet	gefunden	
C_8	22,42	21,95	22,30
H_7	3,27	3,31	3,50
O_4	14,96	—	—
J	59,35	—	—

Glycol-Jodacetin schmeckt süfslich und beifsend; es ist unlöslich in Wasser, aber löslich in Alkohol und in Aether; sein spec. Gewicht ist gröfser als das des Wassers. Stark abgekühlt krystallisirt es in Tafeln. Mit Kali erhitzt giebt es Jodkalium, essigsaures Kali und Aethylenoxyd. Durch Silbersalze wird es leicht zersetzt.

Diese Verbindung läfst sich auch sehr leicht in der Art erhalten, dafs man Jodwasserstoffgas auf einfach-essigsaures Glycol einwirken läfst. Die Flüssigkeit mufs während des Einleitens des Gases kalt erhalten werden, und das Einleiten selbst ist zu unterbrechen, sobald eine Probe der Flüssigkeit auf Zusatz von Wasser eine reichliche ölige Ausscheidung giebt. Die ganze Menge der Flüssigkeit wird dann mit verdünnter Kalilösung gewaschen und im leeren Raum getrocknet Ein in dieser Art dargestelltes Präparat gab bei der Analyse 22,62 pC. Kohlenstoff und 3,43 Wasserstoff.

Ich hoffe, bald Gelegenheit zu haben, diese Jodverbindungen noch genauer untersuchen zu können.

Einwirkung von wasserfreier Essigsäure auf Glycol; Bildung von einfach-essigsaurem Glycol. — Eine Mischung äquivalenter Gewichtsmengen von wasserfreier Essigsäure und Glycol wurde in einer zugeschmolzenen Röhre während einiger Stunden auf eine 170° nicht übersteigende Temperatur erhitzt. Als nach dem Oeffnen der Röhre der Inhalt derselben destillirt wurde, blieb das Thermometer ziemlich lange Zeit bei etwa 120°, dem Siedepunkt der krystallisirbaren Essigsäure, stationär, und stieg dann rasch auf 180°, zwischen

welcher Temperatur und 186⁰ der Rest der Flüssigkeit überging. Der letztere Theil des Destillats wurde der Analyse unterworfen und erwies sich als reines einfach-essigsaures Glycol :

	berechnet	gefunden
C_8	46,15	46,02
H_8	7,69	7,80
O_6	46,16	—

Folgende Gleichung erklärt die hier stattfindende Einwirkung der wasserfreien Essigsäure auf das Glycol :

$$\left.\begin{matrix}C_4H_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_4 + \left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\C_4H_3O_2\end{matrix}\right\}O_2 = \left.\begin{matrix}C_4H_4\\C_4H_3O_2\\H\end{matrix}\right\}O_4 + \left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2.$$

Die hier beschriebenen Versuche wurden in Wurtz' Laboratorium ausgeführt.

Ueber Synthese der Salicylsäure.

(Briefliche Mittheilung von H. Kolbe.)

Die vor sechs Jahren von Gerland gemachte Beobachtung, dafs die Anthranilsäure durch salpetrige Säure in Salicylsäure umgewandelt wird, während die der Anthranilsäure isomere Amidobenzoësäure unter gleichen Verhältnissen Oxybenzoësäure liefert, führte mich zuerst auf die nahe liegende Vermuthung, dafs die Salicylsäure eine der Aetherkohlensäure ähnliche Zusammensetzung habe, nämlich Phenyloxydkohlensäure sei :

Aetherkohlensäure . . . $\left.\begin{matrix}C_4H_5O\\HO\end{matrix}\right\} . C_2O_4$

Phenyloxydkohlensäure (Salicylsäure) . . $\left.\begin{matrix}C_{12}H_5O\\HO\end{matrix}\right\} . C_2O_4,$

wofür auch noch die bekannte Zerlegung der Salicylsäure beim Erhitzen mit Kalk oder Glaspulver in Phenyloxydhydrat und Kohlensäure spricht.

Ich habe diese Ansicht damals in einer Note zur Gerland'schen Abhandlung*) ausgesprochen, und seitdem viele vergebliche Versuche angestellt, die Salicylsäure direct aus Phenyloxydhydrat und Kohlensäure zu erzeugen. Diejenigen Chemiker, welche die Salicylsäure auf Grund der Piria'schen Untersuchung und anderer Beobachtungen für eine zweibasische Säure halten und nach der Formel: $2\,HO\,.\,C_{14}H_4O_4$ zusammengesetzt betrachten, werden das Mifslingen jener Versuche ganz natürlich finden. Ich habe aber niemals mich mit dieser Ansicht befreunden können, und halte sogar die Existenz einer so zusammengesetzten Salicylsäure aus theoretischen Gründen, die ich später darlegen werde, für unmöglich.

Nach wie vor an der Vorstellung festhaltend, dafs die Salicylsäure zu den einbasischen Säuren gehört, und von der Richtigkeit der Ansicht durchdrungen, dafs sie Phenyloxydkohlensäure sei, habe ich neuerdings in Gemeinschaft mit Lautemann die früheren Versuche über ihre Synthese aus Phenyloxydhydrat und Kohlensäure wieder aufgenommen.

Wir haben gefunden, dafs sie nicht entsteht durch Einleiten von Kohlensäure in Phenyloxyd-Natron, dafs aber, wenn man Kohlensäure zu Phenyloxydhydrat leitet, während Natrium sich darin auflöst, diese drei Körper sich unter Entbindung von Wasserstoff unmittelbar zu salicylsaurem Natron vereinigen. Man erhält aus dem Product, nachdem man seine wässerige, mit Salzsäure neutralisirte Lösung zur Verjagung des unverändert gebliebenen Phenyloxydhydrats gekocht und

---

*) Diese Annalen LXXXVI, 148.

eingedampft hat, beim Erkalten der Flüssigkeit eine beträchtliche Menge reiner Salicylsäure krystallisirt.

Wir sind eben damit beschäftigt, nach demselben Verfahren aus dem Kresyloxydhydrat und Thymyloxydhydrat die homologen Säuren : $\left.\begin{matrix} C_{14}H_7O \\ HO \end{matrix}\right\} . C_2O_4$ und $\left.\begin{matrix} C_{20}H_{13}O \\ HO \end{matrix}\right\} . C_2O_4$ darzustellen, und hoffen, in ähnlicher Weise auch aus Schwefelkohlenstoff und Phenyloxydhydrat die Verbindung :

$$\left.\begin{matrix} C_{12}H_5O \\ HO \end{matrix}\right\} . C_2S_4 \text{ (Phenylxanthogensäure)}$$

zu erhalten.

Marburg, den 17. December 1859.

Ueber die Trennung der Titansäure und der Zirkonerde vom Eisenoxyd;

von *August Stromeyer.*

Das von Chancel*) angegebene Verfahren, die Thonerde vom Eisenoxyd zu trennen, durch Kochen ihrer Auflösung mit unterschwefligsaurem Natron, wodurch nur die Thonerde gefällt wird, läfst sich auch bei der Titansäure und Zirkonerde anwenden.

25 CC. einer Auflösung reiner Titansäure in Schwefelsäure mit Ammoniak gefällt gaben 0,319 geglühte Titansäure.

25 CC. davon mit einer Lösung von 0,31 Eisenoxyd in Salzsäure versetzt gaben nach Chancel's Methode 0,31 Titansäure und 0,315 Eisenoxyd.

*) Diese Annalen CVIII, 237.

25 CC. einer Auflösung von reiner Zirkonerde in Salzsäure gaben mit Ammoniak 0,265 Zirkonerde.

25 CC. davon mit 0,203 Eisenoxyd in Salzsäure gelöst versetzt, gaben nach Chancel 0,264 Zirkonerde und 0,2 Eisenoxyd. Die erhaltene Zirkonerde und Titansäure waren ganz eisenfrei.

Die Krystallform des gewöhnlichen Camphers

gehört nach Descloizeaux (Compt. rend. XLVIII, 1064) nicht, wie diefs gewöhnlich angegeben wurde, dem regulären, sondern dem hexagonalen System an. Durch Sublimation bei gewöhnlicher Temperatur sehr langsam entstandene deutliche Krystalle zeigten die Form hexagonaler Tafeln : ein kurzes hexagonales Prisma mit den Flächen einer hexagonalen Pyramide und vorherrschenden basischen Endflächen; letztere sind zu den Pyramidenflächen unter 118°9′ geneigt. Circular-polarisirende Eigenschaft war an diesen Krystallen nicht wahrzunehmen.

Ausgegeben den 31. December 1859.

ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

CXIII. Bandes zweites Heft.

Zerlegung gasförmiger Verbindungen durch electrisches Glühen;

von *H. Buff* und *A. W. Hofmann.*

Ausgangspunkt der im Folgenden beschriebenen Versuche war die Betrachtung, dafs sich die Zersetzungen, welche lang anhaltendes Durchschlagen electrischer Funken in zusammengesetzten Gasen hervorbringt, durch den Funkenstrom einer Inductionsmaschine wahrscheinlich hinreichend rasch und scharf würden bewerkstelligen lassen, um in Vorlesungen zur Bethätigung wichtiger Beziehungen zu dienen, welche sich im Allgemeinen nur schwierig zur Anschauung bringen lassen. Nur in wenigen Fällen gelingt es, das Verhältnifs des Raumes, welchen ein zusammengesetztes Gas erfüllt, zur Raumerfüllung seiner gasförmigen Bestandtheile durch Synthese nachzuweisen. In der Regel ist diefs nur mittelst analytischer Methoden möglich, welche sich nicht immer den Bedingungen eines Vorlesungsversuches anschmiegen wollen. Die angedeutete Richtung schien für diesen besonderen Zweck nicht unerhebliche Vereinfachung des Verfahrens in Aussicht zu stellen.

Wir haben daher zu diesem Ende die gewöhnlicheren zusammengesetzten Gase, so wie die Dämpfe einiger Flüssigkeiten von niedrigem Siedepunkt der Einwirkung eines kräftigen Funkenstroms, wie er von dem Ruhmkorff'schen Inductionsapparat geliefert wird, unterworfen. Gleichzeitig wurde untersucht, wie sich die Gase und Dämpfe unter dem Einflusse electrisch-glühender Platin- und Eisendrähte verhalten, und welche Wirkung die hohe Temperatur des Flammenbogens auf dieselbe ausübt.

Was die Art und Weise anlangt, wie die Versuche angestellt wurden, so mögen folgende Bemerkungen genügen.

Um den Funkenstrom der Inductionsmaschine bequem in das über Quecksilber abgesperrte Gasvolum einbringen zu können, wurde eine dünne Glasröhre Uförmig gebogen und in den einen kürzeren Schenkel ein feiner, mehrere Zoll langer Platindraht eingeschmolzen, so dafs dessen äufseres Ende nur wenig hervorragte. Ein zweiter Platindraht wurde alsdann mittelst einer Schlinge in einer Entfernung von einigen Millimetern vor der äufseren Spitze des ersteren auf dem Schenkelrohre befestigt, und wie aus der nebenstehenden Zeichnung (Fig. 1) erhellt, beinahe bis zum Buge um die Röhre gewickelt. Die Röhre wurde hierauf mit Quecksilber gefüllt und der kürzere Schenkel in einer tiefen, mit Quecksilber gefüllten Cylinderwanne unter die das Gas enthaltende graduirte Röhre eingebracht. Die Poldrähte der Inductionsmaschine wurden nunmehr, der eine in das Quecksilber der Wanne, der andere in den offenen Schenkel der Uförmig gebogenen Röhre eingeführt und dadurch der Funkenstrom in Gang gesetzt.

Fig. 1.

Es braucht kaum bemerkt zu werden, dafs man sich in den meisten Fällen eben so gut eines gewöhnlichen Eudiometers oder eines Hebereudiometers

bedienen kann. Nur bei solchen Zersetzungen, in denen sich Kohle, überhaupt feste Körper, ausscheiden, sind sie weniger geeignet, in so fern der Versuch leicht durch hergestellte Leitung zwischen den Platinspitzen unterbrochen wird, während die beschriebene Röhre leicht entfernt und gereinigt werden kann.

An dem Hebereudiometer hat Professor Bunsen*) für solche Zwecke eine eben so einfache als sinnreiche Vorrichtung angebracht, welche die Regulirung des Drucks auf's Schnellste ermöglicht. — Sie besteht in einem einfachen Ansatzröhrchen an der Krümmung des Hebereudiometers, an welchem ein dünner Caoutchoucschlauch mit Glasventil befestigt ist. Indem man das Glasventil aufdrückt strömt eine beliebige Menge Quecksilbers aus und das Metall stellt sich in beiden Schenkeln ins Niveau, so dafs die wahre Volumveränderung in einer eleganten Weise zur Anschauung gebracht wird.

Die Glühversuche mit Platin- oder Eisendrähten, so wie die Zersetzung mit dem Flammenbogen wurden mit einer der oben beschriebenen ganz ähnlichen Vorrichtung bewerkstelligt. In diesem Falle blieben beide Enden der U förmig gebogenen Röhre offen; der kürzere Schenkel war, um das Zerspringen möglichst zu verhindern, mit einer lose darin passenden Schutzröhre umgeben, und der Platin- oder Eisendraht wurde einfach in die offene Mündung mit einiger Reibung eingesteckt und spiralförmig über die Schutzröhre gewunden, in der Weise, dafs zwischen letzterer und den Windungen der Spirale immer noch ein kleiner Zwischenraum blieb. (Siehe Fig. 2 auf der folgenden Seite). Die U förmige Röhre war wie früher mit Quecksilber gefüllt und vermittelte in ähnlicher Weise das Schliefsen und Oeffnen

*) Privatmittheilung an Dr. Hofmann.

Fig. 2.

der Kette, so dafs man beliebig den Draht zum Glühen erhitzen, oder, wenn ein kurzer Abstand zwischen dem unteren Ende desselben und dem Quecksilberniveau in der Röhre gelassen wurde, den Flammenbogen hervorbringen konnte.

Die Versuche mit dem Funkenstrome wurden theilweise mit der Inductionsmaschine des physikalischen Cabinettes zu Giefsen, theilweise mit einem Ruhmkorff'schen Apparat, den uns Herr Dr. Bence Jones in London freundlichst zur Verfügung stellte, angestellt.

Ammoniak; NH_3. — Von allen zusammengesetzten Gasen schien das Ammoniak das einfachste und anschaulichste Resultat zu versprechen. Bei der Zersetzung dieser Verbindung in Stickstoff und Wasserstoff verdoppelt sich bekanntlich das ursprüngliche Gasvolumen. Schon Priestley*) hatte beobachtet, dafs sich beim Durchschlagen des electrischen Funkens durch Ammoniakgas das Volumen unter Abscheidung eines brennbaren Gases vergröfsert, und die weitere Verfolgung dieser Beobachtung wurde in den Händen des älteren Berthollet's der Schlüssel zur Entdeckung der Zusammensetzung des Ammoniaks. Dafs der Funke in diesem Falle einfach eine thermische Wirkung ausübt, erhellt hinlänglich aus der gleichfalls von Priestley aufgefundenen Thatsache, dafs die Zersetzung auch beim Durchleiten des Gases durch eine glühende enge Glasröhre stattfindet. Endlich hat Grove**) in einer sehr interessanten Abhandlung — die wir mehrfach zu citiren Gelegenheit haben werden — die Wirkung electrisch-glühenden Platindrahtes auf das Ammoniak

*) Kopp, Geschichte der Chemie, Bd. III, 246.

**) Phil. Mag. Dec. 1855.

untersucht und gefunden, dafs sich auf diese Weise die vollständige Zersetzung desselben bewerkstelligen läfst.

Unsere Versuche haben folgende Resultate ergeben: Um die Zersetzung von 4 Cubikcentimetern mittelst des Funkenstroms einer kräftigen Electrisirmaschine zu bewerkstelligen, waren bei guter Witterung $1^1/_2$ bis 2 Stunden unausgesetzter Arbeit erforderlich.

Als wir die Zersetzung des Ammoniaks durch electrischglühenden Platindraht versuchten, erhielten wir ebenfalls keine hinreichend rasche Wirkung. Bei Anwendung eines Drahtes von 60^{mm} Länge und $0{,}2^{mm}$ Durchmesser, durch den Strom von 6 Bunsen'schen Paaren zum Weifsglühen gebracht, waren 4 CC. Ammoniak nach Verlauf einer Stunde noch keineswegs vollkommen zersetzt. Mit Hülfe von 20 Paaren und einem spiralförmig gewundenen Drahte von 0,4 Millimeter Dicke, dessen Länge durch Heben oder Senken des Rohrs bis zum Eintritte der stärksten Weifsgluth regulirt werden mufs, gelingt indessen die Volumverdoppelung von 25 CC. in 15 bis 20 Minuten.

Eine sehr auffallende Wirkung erhält man durch den Flammenbogen von 20 Paaren. Indem die Platinspitze dem Quecksilber gegenüber im vollen Weifsglühen erhalten wurde, gelang es in 5 Minuten 23 CC. Ammoniak so vollständig zu zersetzen, dafs das eingespritzte Wasser keine alkalische Reaction mehr zeigte. So rasch sich die Zersetzung auf diese Weise vollendet, so ist diese Form des Versuchs doch kaum zu empfehlen, indem bei der aufserordentlichen Gluth das Quecksilber ins Sieden geräth und die innere Wand mit einem Spiegel überzieht; der Gefahr die Röhre zu sprengen nicht zu gedenken.

Am sichersten und elegantesten gelingt der Versuch mittelst des Funkenstroms der Inductionsmaschine; drei bis vier Bunsen'sche Elemente reichen vollkommen aus. Der

Funke zeigt in Ammoniakgas ein violettes, blauumsäumtes Licht. Anfangs sinkt das Quecksilber rasch, bei fortschreitender Zersetzung vermindert sich begreiflich das Mafs der Ausdehnung, aber in 5 Minuten ist der Versuch bei Anwendung mäfsiger Quantitäten Gas vollendet. Das ursprüngliche Volum ist nunmehr verdoppelt und der Funkenstrom zeigt das reinviolette Licht, mit welchem der Strom in Wasserstoff übergeht. 5,5 CC. Ammoniak lieferten auf diese Weise in 4 Minuten 11 CC. Gas; 11,3 CC. in 7 Minuten 22,7 CC. Eingespritztes Wasser zeigte keine Volumverminderung mehr an, wohl aber liefs sich bisweilen eine schwach alkalische Reaction erkennen; auch diese verschwand indessen, wenn der Funkenstrom einige Minuten länger im Gang erhalten wurde.

Es schien von Interesse, das Verhalten einiger substituirten Ammoniake zu versuchen.

Methylamin; C_2H_5N. — Leitet man den Funkenstrom durch Methylamingas, so erfüllt sich alsbald die Röhre mit weifsen Dämpfen, welche sich, wenn der Strom unterbrochen wird, zu langen weifsen Nadeln verdichten. Läfst man nunmehr Wasser eintreten, so zeigt sich, dafs bereits Wasserstoff ausgeschieden worden ist, und in der Lösung giebt sich die Gegenwart von cyanwasserstoffsaurem Methylamin zu erkennen. Das Verhalten ist insofern interessant, als es zeigt, dafs sich in dem ersten Stadium der Umsetzung einfachere Verbindungen bilden. Läfst man, nachdem sich die Krystalle gebildet haben, den Funkenstrom von Neuem durchschlagen, so verschwinden sie und die Wand der Röhre bekleidet sich, unter fortwährender Ausdehnung des Gases, mit einer braunen theerartigen Materie. Es erfolgt also keine vollkommene Zersetzung, und so lange man auch den Versuch fortdauern läfst, niemals erhält man das theoretische Volum. 41 Volumtheile = 5,1 CC. Methylamingas gaben nach 20 Minuten 108 und nach weiteren 10 Minuten 110 Volumtheile Gas.

Längeres Durchschlagen brachte keine weitere Veränderung hervor. Bei vollständiger Spaltung des Methylamins in seine Elemente hätte das ursprüngliche Volumen sich verdreifachen ($^1/_2$ Vol. Stickstoff und $2^1/_2$ Vol. Wasserstoff) mithin $3 \times 41 = 123$ Vol. erhalten werden sollen.

Trimethylamin; C_6H_9N. — Die Zersetzung durch den Funkenstrom geht nur langsam vor sich; es scheidet sich eine grofse Menge theerartiger Substanz aus, und der Strom wird durch die Bildung einer Kohlenbrücke zwischen den Platinspitzen häufig unterbrochen. 29,5 Vol. = 3,7 CC. geben nach 50 Minuten ein Maximum Volumen von 115 Abtheilungen = 14,4 CC. Bei vollständiger Zersetzung in die Elemente hätte das ursprüngliche Volumen sich verfünffachen ($^1/_2$ Vol. Stickstoff und $4^1/_2$ Vol. Wasserstoff), mithin $5 \times 29,5 = 147,5$ Vol. erhalten werden sollen.

Aethylamin; C_4H_7N. — Die Zersetzung, welche der tropfbar-flüssigen Natur des Körpers halber bei 36° C. vorgenommen wurde, zeigte ganz ähnliche Erscheinungen, wie sie bei den vorhergehenden Basen beobachtet wurden. Nach 30 Minuten hatte das Gas ein Maximum der Ausdehnung erreicht; 42 Volumtheile = 5,2 CC. Aethylamingas lieferten unter beträchtlicher Theerausscheidung 121 Vol. Gas, welches jede alkalische Reaction verloren hatte und deutlich den Geruch des Cyanäthyls zeigte. Bei vollständiger Zersetzung hätte das ursprüngliche Volumen des Aethylamingases sich vervierfachen ($^1/_2$ Vol. Stickstoff und $3^1/_2$ Vol. Wasserstoff), mithin $4 \times 42 = 168$ Vol. erhalten werden sollen.

Cyan; C_2N. — Nach Sir Humphry Davy's Versuchen zerlegt sich das Cyan durch anhaltendes Durchschlagen electrischer Funken in Kohle und ein dem angewendeten Volumen gleiches Volumen Stickgas. Die Einwirkung der Wärme auf das Cyan ist von Gay-Lussac studirt worden, nach

dessen Beobachtungen es sich ohne Zersetzung durch eine mit Gold oder Platin gefüllte glühende Porcellanröhre leiten läfst.

Electrisch-glühende Eisendrähte zersetzen nach unseren Versuchen das Cyan langsam, aber vollständig. Wir bedienten uns zu diesen — wie zu allen übrigen ähnlichen Versuchen, bei denen nichts besonders bemerkt ist — einer Bunsen'schen Säule von 20 Paaren. 50 CC. Cyangas hinterliefsen nach einer halben Stunde ein gleiches Volumen Stickgas, welches sich in Kalilauge unverändert erhielt. Allein es war zu dem Ende nöthig, nicht weniger als sechs Drähte hinter einander einzubringen, von denen die ersten unter Bildung von Gufseisen rasch abschmolzen.

Schneller wird die Zersetzung durch den Flammenbogen bewerkstelligt; die Kohle scheidet sich in dicken Flocken aus und bei Anwendung von 30 oder 40 CC. Gas ist nach 10 bis 15 Minuten keine Spur von Cyan mehr vorhanden.

Bei einigen dieser Versuche beobachteten wir eine nicht unbeträchtliche Volumvermehrung. So gaben z. B. 36 CC. Cyangas mittelst des Flammenbogens 40 CC. Gas. In anderen Versuchen zeigte sich noch beträchtlichere Volumvermehrung. Wir fanden bald, dafs dieselbe von der Gegenwart von Feuchtigkeit herrührt. Die Volumvermehrung verringerte sich in dem Mafse, als gröfsere Sorgfalt auf die Austrocknung des Gases und des Quecksilbers verwendet wurde. Allein da das Metall bei diesem Versuch in der Regel ins Sieden geräth, so ist es schwer, das Aufsteigen einer letzten Spur von Wasserdampf zu vermeiden. Als das Cyanvolum absichtlich mit einem Tropfen Wasser befeuchtet wurde, hatten sich 39,7 CC. nach 10 Minuten langer Einwirkung des Flammenbogens bis auf 56,5 CC. vermehrt. Beim Einbringen der Kalilauge zeigte sich's, dafs noch viel Cyan unzersetzt geblieben war; der Gasrückstand verbrannte mit

der blafsblauen Flamme des Kohlenoxyds. Offenbar zersetzt sich ein Theil des Gases mit dem Wasser zu Kohlensäure, Kohlenoxyd und Ammoniak, welches letztere sich in Stickstoff und Wasserstoff spaltet.

Am wenigsten eignet sich zur Zersetzung des Cyans der Funkenstrom des Inductionsapparats. Der Funkenstrom zeigt ein weifsröthliches Licht, wird aber durch Kohleausscheidung leicht unterbrochen. 31 CC. Cyangas wurden durch $1^1/_2$ stündige Behandlung zu 29 CC. vermindert. Beim Einspritzen von Kalilauge zeigte sich's, dafs 21 CC. Cyan unzersetzt geblieben waren. Die kleine Volumverminderung, welche der Strom bewirkte, dürfte wohl einer Absorption des Cyans von der reichlich ausgeschiedenen Kohle zugeschrieben werden.

Stickstoffoxydul; NO. — Die Veränderungen, welche dieses Gas durch Electrisiren erleidet, sind von Priestley beobachtet worden. Die Einwirkung erhitzter Metalle auf dasselbe haben Gay-Lussac und Thenard, sowie auch Sir H. Davy erforscht. In beiden Fällen erhält man neben freiem Sauerstoff und Stickstoff höhere Verbindungen beider Elemente.

In unseren Versuchen zerlegte die glühende Eisenspirale 30 bis 40 CC. Stickstoffoxydul in 3 bis 4 Minuten vollständig, unter Bildung von Eisenoxyd und Rücklassung des ursprünglichen Volums Stickstoff.

Dieselbe Erscheinung bringt der Flammenbogen, von einer Eisenspitze übersprühend, hervor.

Die Platinspirale zeigt bei kurzem Glühen keine Veränderung; bald aber treten rothe Dämpfe auf und das Gasvolum vermehrt sich beträchtlich. Nach 5 bis 6 Minuten hat das Volumen ein Maximum erreicht und nun tritt, indem die rothen Dämpfe verschwinden, wieder eine Volumverminderung ein. Im ersten Stadium .der Reaction zerlegt sich also das Stickoxydul in Stickstoff und Sauerstoff, welche sich

später zu Untersalpetersäure vereinigen und mit dem Quecksilber in Verbindung treten. Defshalb erhält man, wie auch schon Grove*) bemerkt, niemals das theoretische ein- und einhalbfache Volum. 44,8 CC. Stickstoffoxydul lieferten nach 6 Minuten ein Maximumvolum von 59,4 CC. Bei vollständiger Abscheidung der gasförmigen Bestandtheile hätten 67,2 CC. erhalten werden müssen.

Der Funkenstrom zerlegt das Stickstoffoxydul langsam in Sauerstoff und Stickstoff, welche sich bei fortgesetztem Durchschlagen theilweise zu rothen Dämpfen vereinigen. 9 CC. Gas lieferten nach $2^1/_2$stündiger Behandlung 13 CC. Gas, welches eine röthliche Färbung hatte. Bei völliger Zerlegung in Stickstoff und Sauerstoff hätte $13^1/_2$ erhalten werden müssen. Nach weiterem $1^1/_2$stündigem Durchschlagen reducirte sich das Volum in Folge der Bildung und Absorption von Untersalpetersäure zu 8 CC.

Stickoxyd; NO_2. — Die Einwirkung der Electricität und der Wärme auf dieses Gas ist beziehungsweise von Priestley und Gay-Lussac beobachtet worden; in beiden Fällen scheidet sich Stickgas unter gleichzeitiger Bildung von höheren Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs ab. Sowohl Gay-Lussac als Sir H. Davy zerlegten das Gas durch glühende Metalle, welche sich oxydiren und Stickstoff von der Hälfte des ursprünglichen Volumens zurücklassen.

Die Zersetzung gelingt nach unseren Versuchen besonders schön durch die glühende Eisenspirale. Das Metall verbrennt mit prachtvollem Funkensprühen, welches je nach der Gröfse des Gasvolums in 2 bis 3 Minuten aufhört, woraus man sogleich die Vollendung des Versuchs erkennt. Im ersten Augenblicke der Einwirkung zeigen sich rothe Dämpfe, die aber sehr bald wieder verschwinden; so lange sie an-

---

*) a. a. O.

dauern, zeigt die Verbrennung des Eisens einen grünlichgelben Schimmer. Nach der Beendigung des Versuchs bleibt die Hälfte des ursprünglichen Volumens reines Stickgas zurück. Die Zerlegung ist so vollständig, dafs sich das rückständige Gas weder durch Zulassen von Sauerstoff roth, noch durch Einspritzen von schwefelsaurem Eisen schwarz färbt. 46,9 CC. Stickoxydgas hinterliefsen, nachdem die Eisenspirale 5 Minuten im Glühen erhalten worden war, 23,2 CC. reines Stickgas. Nur wenn man ganz reines Stickoxyd angewendet hat, erhält man so scharfe Resultate. In den meisten Fällen bleibt etwas mehr als die Hälfte des ursprünglichen Gasvolums zurück, insofern die gewöhnliche Darstellungsmethode des Stickoxyds — Salpetersäure und Kupferspähne — in der Regel eine Beimischung von Stickstoff liefert. Nur bei grofser Vorsicht gelingt es, ein Gas zu erhalten, welches von schwefelsaurem Eisen vollkommen absorbirt wird.

Die Zersetzung des Stickoxyds durch den *Inductionsstrom* geht nur langsam von Statten. Es bilden sich bald rothe Dämpfe, welche allmälig verschwinden, indem das Quecksilber stark anläuft. Wir beförderten die Einwirkung, indem wir die Funken unmittelbar in das Quecksilber überschlagen liefsen. 49 CC. Stickoxyd gaben auf diese Weise nach $1^1/_2$ Stunden 25 CC. Stickgas, welche durch weiteres Durchschlagen bis auf 24 CC. herabgedrückt wurden. Das rückständige Gas war Stickstoff, der Sauerstoff und eine kleine Menge Stickstoff waren vor dem Quecksilber absorbirt worden.

Wir haben gelegentlich dieser Versuche einige Beobachtungen über das Durchschlagen des Funkenstroms durch atmosphärische Luft angestellt; die Leichtigkeit, mit der sich der berühmte Cavendish'sche Versuch*) auf diese Weise

*) Philosophical Transactions 1786.

anstellen läfst, ist bereits von Becquerel *) und von Böttger **) hervorgehoben worden. Schon nach wenigen Minuten bringt der Funkenstrom in einem mit trockener Luft gefüllten Ballon deutlich sichtbare rothe Dämpfe hervor. Ein befeuchteter Lackmusstreifen röthet sich schon nach wenigen Secunden. Für die Demonstration giebt es keine einfachere und anschaulichere Form dieses Versuches. Die Gegenwart von Wasser erleichtert die Vereinigung des Stickstoffs und Sauerstoffs wesentlich. 12,5 CC. feuchter Luft verminderten sich durch zweistündiges Durchschlagen des Funkenstroms auf ein Minimum von 9,25 CC. rückständigen Gases, welches, obwohl nicht sämmtlichen Sauerstoffs beraubt, die Verbrennung nicht mehr unterhält. Um 12,5 CC. trockener Luft auf dasselbe Volumen zu reduciren, mufste der Funkenstrom 8 Stunden im Gang erhalten werden.

Kohlenoxyd; CO. — Die glühende Eisen- oder Platinspirale brachte, wie sich erwarten liefs, nicht die geringste Veränderung in trockenem Kohlenoxyd hervor. Auch der Flammenbogen vom Eisen übersprühend blieb ohne Wirkung, obgleich das Metall in dicken Kugeln von dem Drahte abschmolz. Ueber Wasser abgesperrtes Kohlenoxyd verwandelt sich, wie bereits Grove gezeigt hat, durch die glühende Platinspirale in Kohlensäure, indem sich an der Stelle des verschwundenen Kohlenoxyds ein gleiches Volumen Wasserstoff entwickelt. Auch der Funkenstrom, welcher durch Kohlenoxyd mit etwas intensiverer blauer Farbe als durch Luft schlägt, ist ohne alle Wirkung auf trockenes Kohlenoxyd.

Kohlensäure; CO_2. — Es ist eine allbekannte Thatsache, dafs die Kohlensäure durch glühendes Eisen zu Kohlenoxyd re-

*) Ruhmkorff's Inductionsapparat von Th. du Moncel. Deutsche Bearb. von Bromeis und Böckelmann. S. 161.

**) Kopp u. Will's Jahresber. f. 1858, S. 102.

ducirt wird. Allein diese Umwandlung geht nur äufserst langsam und schwierig von Statten. Um 30 CC. trockener Kohlensäure vollkommen in Kohlenoxyd zu verwandeln, war es nöthig, den Flammenbogen $^3/_4$ Stunden lang in der Weise im Gang zu halten, dafs sich der Eisendraht zu einer schmelzenden Kugel abrundete. Das rückständige Kohlenoxyd hatte das ursprüngliche Volumen beibehalten und wurde durch Einspritzen von Kalilauge nicht verändert. In mehreren Versuchen, in denen das Glühen nicht länger als eine Viertelstunde fortgesetzt wurde, gelang es nur, etwa die Hälfte der Kohlensäure in Kohlenoxyd zu verwandeln, wobei sich natürlich das ursprüngliche Volumen ebenfalls nicht änderte. Einige Male zeigte sich indessen eine auffallende Volumvermehrung, deren Ursache sich bald in der zufälligen Anwendung von *Stahlfedern* zu erkennen gab. Hier war offenbar eine additionelle Quelle für die Kohlenoxydbildung in dem Kohlenstoff des Stahls gegeben. Bei weichem Eisen zeigt sich diese Erscheinung nicht.

Die unvollkommene Spaltung der Kohlensäure in Kohlenoxyd und Sauerstoff unter dem Einflusse der Electricität ist von W. Henry und von Dalton beobachtet worden. Sie läfst sich sehr leicht durch den Funkenstrom der Inductionsmaschine zeigen. Der Strom schlägt mit violettem Lichte durch die Kohlensäure. Im Anfang ist die Volumvermehrung sehr auffallend; 30 CC. Kohlensäure hatten sich schon nach einigen Minuten bis auf 35 CC. ausgedehnt, dann aber folgte die weitere Zersetzung sehr langsam, bis nach etwa einer halben Stunde das angesammelte Kohlenoxyd mit dem frei gewordenen Sauerstoff explodirte und sich das wiederhergestellte Kohlensäurevolum von Neuem zu zersetzen begann. Leider findet diese interessante Zersetzung und Wiederbildung der Kohlensäure zu langsam statt, um sich für einen Demonstrationsversuch zu eignen.

Schwefelkohlenstoff; CS_2. — 30 bis 40 CC. Schwefelkohlenstoffgas bei einer 60 bis 70⁰ übersteigenden Temperatur wurden in wenigen Minuten durch die glühende Eisenspirale vollständig zersetzt. Es bildete sich unter Kohleausscheidung Schwefeleisen. Die glühende Platinspirale bewirkt die Zersetzung gleichfalls, obwohl weniger schnell; der schwarzen, nach der Zersetzung auf dem Quecksilber schwimmenden Kohlenmasse findet sich freier Schwefel beigemengt.

Die dem Kohlenoxyd entsprechende Schwefelverbindung des Kohlenstoffes, welche das Verhalten der Kohlensäure unter ähnlichen Bedingungen in Aussicht zu stellen schien, bildete sich in unseren Versuchen nicht. Nach dem Abkühlen der Röhre blieb kein gasförmiges Product zurück.

Grubengas; C_2H_4. — Nach den Versuchen von Dalton verwandelt sich das Grubengas beim Durchschlagen electrischer Funken unter Abscheidung von Kohle in das doppelte Volumen reinen Wasserstoffgases, und nach Sir H. Davy wird derselbe Effect durch electrisch-glühenden Platindraht hervorgebracht. Bischoff konnte jedoch selbst bei 30stündigem Durchschlagen electrischer Funken nur etwa $1/3$ des Sumpfgases zerlegen und er erhielt nebenbei stets brenzliche Producte. Auch beim Durchleiten durch glühende Porcellanröhren erhielt er stets unvollkommene Resultate, und noch ganz neuerdings hat Magnus*) gezeigt, dafs es der intensivsten Weifsglühhitze bedarf, um das Grubengas gradezu in seine Elemente zu spalten.

Das von uns untersuchte Grubengas war durch sorgfältiges Erhitzen von essigsaurem Natron mit Kalk und Kalihydrat dargestellt worden. In keinem unserer Versuche gelang es, dieses völlig zu zersetzen.

---

*) Pogg. Ann. XC, 1.

Die glühende Eisenspirale zerlegt das Grubengas nur langsam. In einer halben Stunde hatten sich 16 CC. zu 26 ausgedehnt. Der Eisendraht war blank geblieben, aber durch Kohlenstoffaufnahme äufserst spröde geworden. Man hat hierbei eine gute Gelegenheit, zu beobachten, wie es schwerer wird, den Draht im Glühen zu erhalten in dem Mafs, als sich Wasserstoffgas in der Röhre anhäuft.

Eine etwas bessere Wirkung erhält man mit dem von Eisen aussprühenden Flammenbogen. 29 CC. dehnten sich in einer Viertelstunde auf 53 CC. aus.

Das vollkommenste Resultat wurde durch den Funkenstrom der Inductionsmaschine erhalten. Der Funke zeigt hellblaues Licht, welches schnell in Violett übergeht. 10 CC. verwandelten sich in einer halben Stunde in 18,3 CC., welche sich bei fortgesetztem Durchschlagen nicht weiter ausdehnten. Es schied sich hierbei keine Kohle auf den Wänden aus, allein zwischen der Platinspitze bildete sich ein dünner Kohlenfaden, der während des Versuchs einmal entfernt werden mufste. Das zurückbleibende Wasserstoffgas hatte einen eigenthümlichen Geruch und verbrannte mit leicht gefärbter Flamme.

Oelbildendes Gas; C_4H_4. — Durch anhaltendes Durchschlagen electrischer Funken verwandelten Dalton und W. Henry das ölbildende Gas unter Kohleausscheidung in das doppelte Volumen Wasserstoff. Nach Versuchen von Marchand zerfällt dieses Gas bei der Rothglühhitze in Kohle und Grubengas und bei der Weifsglühhitze in Kohle und fast reines Wasserstoffgas. Neuere Versuche von Magnus*) haben dargethan, dafs beim Durchleiten durch eine rothglühende Röhre nur etwa 90 Volumprocente des angewendeten Gases in der Form von Grubengas, dem noch ein wenig un-

*) a. a. O.

zersetztes ölbildendes Gas und auch bereits Wasserstoffgas beigemengt ist, erhalten werden, während sich der Rest des Gases mit dem überschüssigen Kohlenstoff in eine theerartige Materie, aus flüssigen und selbst festen Kohlenwasserstoffen bestehend, verwandelt. Bei der Weifsglühhitze liefert das ölbildende Gas nach Magnus das doppelte Volum fast reinen Wasserstoffes. — Die Zersetzung des ölbildenden Gases unter Kohleausscheidung durch den Funken des Ruhmkorff'schen Apparates ist ganz neuerdings von Quet*) beobachtet worden.

Als wir die Platinspirale in reinem ölbildendem Gas zum Glühen brachten, zeigte sich alsbald eine sehr beträchtliche Kohleausscheidung, welche die Wände der Röhre als schwarzer Anflug bedeckte, während das Gasvolum kaum eine merkliche Ausdehnung erlitt. Offenbar hatte hier Uebergang in Grubengas statt gefunden, welches durch den glühenden Platindraht nicht weiter verändert wurde.

Läfst man den Flammenbogen von Platin aus durch das Gas spielen, so geht die Zersetzung weiter. Neben der Kohleausscheidung beobachtet man nunmehr eine Ausdehnung, die vorzugsweise im Anfang des Versuchs stattfindet und in beiläufig 10 Minuten ein Maximum erreicht. Die Zerlegung ist nicht vollständig; 23 CC. lieferten 40 CC. Gas, welche sich nicht weiter ausdehnten.

Ganz ähnliche Erscheinungen beobachtet man bei dem Funkenstrom. Der Funke geht mit blafs-röthlichem Lichte über, welches allmälig einen violetten Stich erhält. Es findet sogleich beträchtliche Kohleabsonderung statt und der Strom wird bald durch die Ausscheidung von Kohlefilamenten, die sich allmälig zur Brücke gestalten, unterbrochen. Das Gas-

---

*) Compt. rend. XLVI, 1213 (diese Annalen CVIII, 116).

volum dehnt sich Anfangs sehr rasch, dann langsam aus. Nach 20 bis 25 Minuten ist ein Maximum erreicht; 7 CC. trockenes ölbildendes Gas lieferten nach 25 Minuten 12,25 CC. Bei vollständiger Zersetzung hätte das doppelte Volum erhalten werden müssen. Der rückständige Wasserstoff hatte einen unangenehmen Geruch und brannte mit schwach-gefärbter Flamme.

Aus dem vorstehenden Versuch ergiebt sich, dafs der Funkenstrom das ölbildende Gas unmittelbar in Kohle und Wasserstoff zersetzte. Bei der viel gröfseren Stabilität des Grubengases würde es nicht auffallend gewesen sein, in dem ersten Stadium der Einwirkung Grubengas auftreten zu sehen. In diesem Falle hätte die Kohleausscheidung im Anfang des Versuchs ohne Volumvergröfserung des Gases stattfinden müssen, eine Erscheinung, die nicht beobachtet wurde.

Schweflige Säure; SO_2. — Trocknes schwefligsaures Gas wird durch die glühende Eisenspirale mit der gröfsten Leichtigkeit zersetzt. Um die Reaction zu mäfsigen, darf man nicht mehr als 10 Paare anwenden; selbst dann noch verbrennt das Eisen mit prachtvollem bläulich-weifsem Lichte und unter gewaltigem Funkensprühen zu einem Gemenge von Schwefeleisen und Eisenoxyd. 48 CC. Gas wurden im Augenblick zu 10 CC. reducirt. Der Versuch mufste unterbrochen werden, um die Röhre zu erhalten; der Rückstand bestand aus reinem schwefligsaurem Gas.

Der Funkenstrom schlägt durch trocknes schwefligsaures Gas mit blauem Lichte. Die Wirkung ist sehr langsam. 11 CC. Gas hatten sich nach anderthalb Stunden auf 10 CC. reducirt, nach 8 Stunden war das Volum auf 4 CC. herabgesunken. Auf der Glaswand, den Polen gegenüber, hatte sich mittlerweile eine gelbbraune Materie abgesetzt, welche, so lange das Glas durch den Funkenstrom gelinde erwärmt war, sich zu einzelnen Tropfen sammelte und beim Erkalten zu einer etwas helleren

amorphen Masse erstarrte. Das rückständige Gas war reine schweflige Säure; die braune Materie erwiefs sich bei näherer Untersuchung als eine Verbindung von wasserfreier Schwefelsäure und Schwefel. Auf Zusatz von Wasser schied sich der Schwefel in Flocken aus und die Lösung enthielt freie Schwefelsäure. Schwefelsaures Quecksilber liefs sich nicht nachweisen. Die Umsetzung war also

$$3SO_2 = S + 2SO_3$$

gewesen und es hatte somit die umgekehrte Reaction stattgefunden, welche bei gewöhnlicher Temperatur zwischen wasserfreier Schwefelsäure und Schwefel allmälig eintritt. Die braune Materie erinnert an die gleichfarbigen, nicht genau untersuchten Producte, welche Vogel schon vor Jahren durch die Einwirkung von Schwefel auf wasserfreie Schwefelsäure erhalten hat.

Leitet man den Funkenstrom durch ein Gemenge von trockner schwefliger Säure mit Sauerstoffgas, so vermindert sich das Gasvolum langsam und die Wände der Röhre bekleiden sich mit einem krystallinischen Anfluge von wasserfreier Schwefelsäure.

Schwefelwasserstoffsäure; HS. — Nach Sir H. Davy läfst sich dieses Gas durch electrisch-glühende Platindrähte, weit langsamer durch den Funken in seine Elemente zerlegen.

Als wir die Eisenspirale in trocknem Schwefelwasserstoffgas glühen liefsen, zeigte sich, dafs 30 bis 40 CC. in einer Viertelstunde keineswegs vollständig zersetzt wurden. Es blieb ein dem ursprünglichen gleiches Volum Wasserstoffgas, welchem stets noch erhebliche Mengen Schwefelwasserstoff beigemengt waren.

Schneller und vollständiger gelingt die Zersetzung, wenn man den Flammenbogen von Eisen aus übersprühen läfst. Das Eisen verbrennt mit weifsem Licht zu Schwefeleisen. Das unveränderte Volum des rückständigen Gases ist reiner

Wasserstoff. In einer Viertelstunde ist die Zersetzung von 30 bis 40 CC. Gas vollständig.

Die glühende Platinspirale gab viel weniger befriedigende Resultate. Nach einer Viertelstunde waren von 40 CC. noch 32 CC. Schwefelwasserstoff unzersetzt geblieben.

Der Inductionsfunke zerlegt den Schwefelwasserstoff leicht und vollständig. Die Röhre bekleidet sich sogleich mit einem Ueberzug von Schwefel und nach einer Viertelstunde ist keine Spur von Schwefelwasserstoff mehr vorhanden. Das Volum des Gases ändert sich nicht. Das Licht ist im Anfang hellblau, geht aber in dem Mafse, als die Zersetzung fortschreitet, in Violett über. Die Farbenveränderung des Lichtes giebt ein nicht übles Kriterium für die Vollendung des Versuchs.

Phosphorwasserstoff; PH_3. — Der Theorie nach liefert die Zersetzung dieses Gases unter Ausscheidung von Phosphor das anderthalbfache Volumen reinen Wasserstoffgases. Durch Electrisiren erhielt Dalton nur etwa $1^1/_3$ Gas, allein durch Berührung mit glühenden Metallen (Antimon, Kupfer, Zink, Eisen, Kalium) entwickelt sich in der That nach den Versuchen von Gay-Lussac und Thenard, von Dumas und von Buff, sowohl aus dem leicht entzündlichen, als auch aus dem schwer entzündlichen Phosphorwasserstoffgas das anderthalbfache Volumen Wasserstoffgas.

Der Phosphorwasserstoff wird sowohl durch die glühende Eisen- und Platinspirale, als auch durch den Funkenstrom des Inductionsapparates mit grofser Leichtigkeit vollständig zerlegt. Leider aber läfst sich die Raumbeziehung desselben zu dem ausgeschiedenen Wasserstoff nur schwierig zur Anschauung bringen, da fast alle Bereitungsmethoden ein mit freiem Wasserstoff verunreinigtes Gas liefern. Selbst die Darstellung aus Phosphorkalium oder aus krystallisirter phosphoriger Säure ist von diesem Uebelstande nicht frei. Man beobachtet daher bei der Zerlegung des Phosphorwasserstoffs

stets eine beträchtliche Volumvermehrung, welche aber nie die theoretische Höhe erreichen kann. Es bleibt daher nichts Anderes übrig, als den Gehalt an freiem Wasserstoffgas vor dem Zersetzungsversuch zu bestimmen. Diefs gelingt, wenn man das Gas über Quecksilber längere Zeit mit schwefelsaurem Kupfer, oder besser mit Chlorkalklösung schüttelt.

Die vollkommene Zersetzung von 30 bis 40 CC. Phosphorwasserstoff durch die glühende Eisenspirale oder den von Eisen übersprühenden Flammenbogen nimmt etwa 5 Minuten in Anspruch. Der gröfsere Theil des Phosphors setzt sich in Gestalt eines braunen Pulvers an die Wände der Röhre ab; das rückständige Gas wird von schwefelsaurem Kupfer nicht mehr absorbirt und brennt ohne Entwickelung von Phosphorsäuredämpfen.

Aehnliche Erscheinungen werden bei der Zersetzung durch die glühende Platinspirale beobachtet. Allein bei diesem Versuche scheidet sich keine Spur von Phosphor aus, indem sich eine spröde, leicht schmelzbare silberweifse Verbindung von Platin und Phosphor bildet. In Folge dieser Bildung schmilzt der Platindraht, wenn man ihn nicht sehr dick gewählt hat, leicht ab, und der Versuch mufs dann durch den Flammenbogen zu Ende geführt werden.

Die Zerlegung von 4 bis 5 CC. Phosphorwasserstoff durch den Funkenstrom nimmt beiläufig eine Viertelstunde in Anspruch; der Funke geht mit röthlichem, bald violett werdendem Lichte über, das Gasvolum zeigt eine rasche Vergröfserung und der Phosphor scheidet sich im amorphen Zustande aus. Für einen derartigen Versuch war das Phosphorwasserstoffgas aus krystallisirter phosphoriger Säure entwickelt worden. 39,5 CC. dieses Gases hatten nach der Behandlung mit Chlorkalklösung noch 2,5 CC. Wasserstoff hinterlassen; es enthielt also 93,7 pC. Phosphorwasserstoff.

5,4 CC. dieses unreinen Gases, 5,06 CC. reinen Phosphorwasserstoff enthaltend, lieferten nach 15 Minuten 7,9 CC. Wasserstoff, welche sich durch ferneres Durchschlagen des Funkenstroms nicht weiter vermehrten. Der Theorie nach hätten $(1,5 \times 5,06) + 0,34 = 7,93$ CC. erhalten werden müssen.

Chlorwasserstoffsäure; ClH. — Die glühende Eisenspirale oder der Flammenbogen von Eisen übersprühend bewirkt die Zersetzung ziemlich rasch. Die Röhre erfüllt sich mit weifsen Dämpfen von Eisenchlorür und das ursprüngliche Volum ist nach etwa 5 Minuten nahezu die Hälfte geworden. Allein es gelingt kaum, selbst durch sehr lang fortgesetztes Glühen, die letzten Spuren von Chlorwasserstoffsäuregas zu zersetzen, so dafs, wenn man auch dem Augenschein nach die Hälfte erreicht hat, auf Zuspritzen von Wasser zu dem rückständigen Wasserstoffgas doch stets noch eine kleine Volumverminderung bewirkt wird. Für den Vorlesungsversuch ist die Zersetzung hinreichend vollständig, allein selten dürfte das Bedürfnifs eintreten, sie zu diesem Ende auszuführen, da man den Zweck durch Aufsteigenlassen einer Natriumkugel und Schütteln des Gases mit dem auf der Oberfläche gebildeten Natrium-Amalgam viel schneller, weniger umständlich und vollständig erreicht.

Der Funkenstrom des Inductionsapparates bewirkt in chlorwasserstoffsaurem Gas erst nach sehr langer Zeit eine kaum bemerkliche Volumverminderung, indem der Quecksilberspiegel in der Röhre sich mit einem Häutchen von Quecksilberchlorür überzieht.

Fluorsiciliumgas; $SiFl_2$. — Die glühende Eisen- oder Platinspirale sowie der Flammenbogen üben kaum bemerkbare Wirkung auf dieses Gas aus. Der Funkenstrom des Inductionsapparates geht in Fluorsiciliumgas mit hellbraunem

Lichte über. Nach Verlauf von einer Stunde war keine Veränderung irgend einer Art eingetreten.

Ueber die specifische Wärme des Naphtalins im festen und flüssigen Zustand und über die latente Schmelzwärme desselben;

nach *Alluard* *).

Genaue und vervielfachte Untersuchungen hierüber ergaben Alluard folgende Resultate. Der Erstarrungspunkt des Naphtalins liegt bei 79°,91, und sein Schmelzpunkt liegt bei derselben Temperatur. Seine spec. Wärme ist, für den festen Zustand, zwischen 20 und 66° = 0,3249, zwischen 0 und 20° = 0,3207; für den flüssigen Zustand, zwischen 80 und 130°, = 0,4176. Seine latente Schmelzwärme ist = 35,6792 W. E. Das spec. Gewicht desselben im flüssigen Zustand bei 99°,02 ist, gegen das des Wassers von 0° als Einheit, = 0,9628 **).

*) Im Auszug aus Ann. ch. phys. [3] LVII, 438.

**) Ich hatte früher (diese Annalen XCV, 329) den Erstarrungspunkt des Naphtalins bei 79°,2 gefunden, das spec. Gew. im flüssigen Zustand für 79°,2, gegen das des Wassers von 0° als Einheit, bei drei Bestimmungen = 0,9770 bis 0,9778, im Mittel = 0,9774. Aus der letzteren Zahl und meiner Bestimmung der Ausdehnung des flüssigen Naphtalins folgt das spec. Gewicht desselben für 99° = 0,9625, womit Alluard's Resultat übereinstimmt. *Kp.*

Untersuchungen aus dem academischen Laboratorium in Göttingen;

Abtheilung des Prof. *H. Limpricht.*

---

39. Ueber einige Derivate des Petrols, eines im Steinöl vorkommenden Kohlenwasserstoffs;

von Dr. *Bufsenius* und Dr. *Eisenstuck* *).

Der Petrol genannte Kohlenwasserstoff ist nicht im isolirten Zustande von uns erhalten worden, aber mehrere Derivate desselben — Nitroverbindungen und Basen — lassen keinen Zweifel, dafs er wirklich — wenigstens in der von uns untersuchten Sorte des Steinöls — vorkommt.

Ehe wir zur Beschreibung unserer Versuche schreiten, geben wir einige Notizen über das Vorkommen und die Darstellung unseres Steinöls.

---

*) Die Untersuchungen des Steinöls, welche den Gegenstand dieser und der folgenden Abhandlung bilden, wurden von Dr. Bufsenius und Dr. Eisenstuck unabhängig von einander ausgeführt. Ersterer bearbeitete im Sommer 1858 namentlich das Petrol, letzterer im Winter $18^{58}/_{59}$ und im Sommer 1859 denselben Stoff und die übrigen Bestandtheile des Steinöls. In den Abhandlungen sind die von Bufsenius gewonnenen Resultate mit B, die von Eisenstuck erhaltenen mit E bezeichnet. — Dafs die Untersuchung des Steinöls noch nicht zum genügenden Abschlufs gekommen ist, hat seinen Grund in der bedeutenden Schwierigkeit des Gegenstandes, welche leicht beim Lesen dieser Abhandlungen erkannt werden wird; nichtsdestoweniger mufste zur Veröffentlichung der schon gewonnenen Resultate geschritten werden, da derselbe Körper voraussichtlich hier in nächster Zeit nicht weiter bearbeitet werden kann.

Limpricht.

Auf der Westseite des Dorfes Sehnde unweit Hannover beginnt eine Erhebung des Buntensandsteins, welche aber erst etwas südlicher zwischen Wehmingen und Bledeln als ein selbstständiger, mit anderen Bergzügen der Gegend in keinem Zusammenhange stehender Höhenzug aus der Ebene hervortritt. Dieser etwa eine Stunde lange Zug des Buntensandsteins wird mantelartig umlagert von den gleichzeitig mitgehobenen jüngeren Gebirgsformationen, dem Muschelkalk, Keupermergel, dem Keupersandstein und den Thonen des Lias.

Sehnde liegt auf dem Muschelkalke an der nordöstlichen Spitze dieses Höhenzuges. Etwa eine Viertelstunde in südöstlicher Richtung von diesem Dorfe befinden sich mehrere in den erwähnten Thonablagerungen des unteren Lias abgeteufte Schachte, in denen das hier fragliche Erdöl gewonnen wird, und es sind eben die unteren Schichten des schieferigen Lias als die eigentlichen Lagerstätten des Erdöls anzusehen.

Etwa 38 Fufs tief unter der Oberfläche scheint aus den Wänden des Schachtes die gröfste Menge des Oeles hervorzudringen, welches sich aber auch in noch viel tieferen Schichten findet und selbst in dem Sandstein des Keupers, welcher den Lias unterlagert und durch einen der Schächte bei einer Tiefe von 170 Fufs aufgeschlossen liegt, wo gröfsere Menge eingedrungen ist und das Ansehen dieses Sandsteins vollständig verändert hat. Das Oel dringt übrigens mit dem sich im Schachte ansammelnden Wasser auf die Oberfläche, wird auf Fässer gefüllt und durch Abschöpfen für sich gewonnen. Das so gewonnene rohe Erdöl wird in der Fabrik der Herren Stackmann und Retschy auf Steinöl verarbeitet, von welchem es etwa 20 pC. liefert.

Das Rohproduct ist seinen physikalischen Eigenschaften nach ein bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich dünnflüssiges,

grün-bräunliches, unangenehm riechendes, mit stark rufsender Flamme brennendes Liquidum, in welchem sich neben mehreren flüssigen Verbindungen auch eine feste, das Paraffin, in ziemlich bedeutender Menge vorfindet, wie dieses auch Pelletier und Walter (Journ. de Pharm. XXVI, 549) schon in der natürlich vorkommenden Naphtha von Amiano nachwiesen.

Die Gewinnung des Steinöls geschieht in der genannten Fabrik durch Destillation des rohen Erdöls mit Wasserdämpfen von 4 bis 5 Atm. Druck, indem ein Dampfkessel mit einem geräumigen, auf sehr sinnreiche Art construirten kupfernen Destillirapparat mit flachem Deckel durch ein kupfernes Rohr in Verbindung gesetzt ist. Dieses tritt auf der einen Seite des Apparats durch den Deckel ein, geht an der Seite hinunter in Schlangenwindungen an den Boden bis in die Mitte des Kessels und tritt von da wieder ebenso rückwärts gewunden auf der entgegengesetzten Seite heraus, so dafs also, bevor der an dieser Stelle angebrachte Hahn geöffnet wird, das in dem Apparat befindliche Oel mit den im Rohr circulirenden Wasserdämpfen auf gleiche Temperatur gebracht ist. Das Rohr geht weiter durch die Mitte des Deckels nach innen und ist am Ende mit einem Brausekopf versehen. Haben die Wasserdämpfe die nöthige Spannung und soll die Destillation beginnen, so wird der erwähnte Hahn geöffnet, der Dampf strömt heraus, sättigt sich mit den flüchtigen Theilen des Oels und gelangt dann durch einen an einer anderen Stelle des Deckels angebrachten Helm in die Kühlvorrichtung. Bei vorsichtiger Destillation befindet sich das Oel auf der Oberfläche des Wassers in der Vorlage als trübe, farblose Schicht und wird durch Abheben für sich erhalten. Da es indessen leicht geschehen kann, dafs die Wasserdämpfe ein wenig zu stürmisch in den Apparat eintreten, so ist in der Regel das so gewonnene Oel bräunlich

gefärbt und stark blau irisirend von mit übergerissenen Theilen.

Das Destillat wird dann durch Schütteln mit Thierkohle und englischer Schwefelsäure gereinigt, wodurch es besonders den ihm eigenthümlichen unangenehmen bituminösen Geruch verliert. Letztere Operation nahmen wir natürlich nicht mit dem zu nachstehender Arbeit verwendeten Material vor, sondern reinigten das mit den Wasserdämpfen überdestillirte bräunliche Oel nur durch Destillation für sich aus einer grofsen kupfernen Blase, der ein Liebig'scher Kühlapparat angefügt war.

Bei dieser Rectification bekamen wir ein klares, farbloses, leicht bewegliches, etwas ölartig, aromatisch riechendes Liquidum, welches bei 135° zu sieden anfing und bei fortgesetzter Destillation unter fortwährendem gleichmäfsigem Steigen des Thermometers Producte lieferte, deren Siedepunkt schliefslich über 250° lag. Da wir voraussehen konnten, dafs eine vollständige Untersuchung des ganzen Oeles Jahre in Anspruch nehmen würde, so unterbrachen wir die Destillation jedesmal bei 180° und ersetzten den Inhalt der Blase durch eine neue Portion des rohen Oeles, bis wir etwa 65 Pfund unter 180° siedendes Oel erhalten hatten.

Das unter 180° siedende, stark lichtbrechende Oel begann bei nochmaliger Destillation schon bei 75° zu sieden und bestand aus einer Reihe homologer Kohlenwasserstoffe (vgl. die folgende Abhandlung) und einem (oder mehreren) Kohlenwasserstoff, den wir Petrol nennen. Dieser letztere war in zu geringer Menge vorhanden, um ihn durch fractionirte Destillation abscheiden zu können; wir hatten aber bemerkt, dafs er bei Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure eine krystallisirende Nitroverbindung lieferte, während der Hauptbestandtheil des Steinöls selbst

bei dreiwöchentlicher Einwirkung des Säuregemisches in höherer Temperatur nicht verändert wird.

Als wir den zwischen 75° und 180° siedenden Theil des Steinöls durch zahlreiche Destillationen in Producte zerlegt hatten, deren Siedepunkt von 5° zu 5° stieg, und jeden für sich mit Salpetersäure und Schwefelsäure behandelten, wurde die Bildung dieser Nitroverbindung nicht in dem zwischen 75° und 90°, in geringer Menge in dem zwischen 90° und 110°, in etwas gröfserer in dem zwischen 110° und 120°, in gröfster in dem zwischen 120° und 140° und endlich wieder in abnehmender Menge in dem zwischen 140° und 180° siedenden Theil bemerkt. Da es uns aber schien, als wenn die Zerlegung des Steinöls durch fractionirte Destillation durch Vorhandensein des Petrols erschwert wurde, behandelten wir vor Ausführung dieser Operation unseren ganzen Vorrath mit Schwefelsäure und Salpetersäure.

In eine mit Vorlage versehene tubulirte Retorte wurden 2 Theile Schwefelsäure, dann 1 Theil Salpetersäure von 1,5 spec. Gewicht und 2 Theile Oel mittelst eines Trichterrohrs so behutsam auf einander geschichtet, dafs anfänglich keine Mischung stattfand, weil bei raschem Mischen die Masse sich bis zum Ueberdestilliren der flüchtigen Producte und Verkohlen des Rückstandes erhitzen kann. Nach Verlauf von 24 Stunden oder schon eher ist die Einwirkung beendet und die entstandene Nitroverbindung hat sich weifs und krystallinisch zwischen der Säure und dem Oel abgeschieden. Die Mischung mehrerer Retorten wurde in ein grofses Becherglas gebracht, die Säure zunächst möglichst abgehebert und die Oelschicht mit den Krystallen auf einen mit Glasstücken verstopften Trichter gebracht. Nach dem Ablaufen des Oels wurden die Krystalle auf dem Trichter mit Wasser gewaschen, dann mit wenig Weingeist *gelinde* erwärmt und die weingeistige Flüssigkeit, in welcher die Krystalle suspendirt waren,

auf ein Leinwandfilter gegossen; mit der krystallinischen Nitroverbindung entsteht immer ein dickes Oel, welches sehr schwierig zu entfernen ist, wenn man das Rohproduct gleich Anfangs mit Weingeist *kocht*, weil dadurch ein Zusammenballen der Masse bewirkt wird. Die auf der Leinwand gesammelten Krystalle wurden zwischen Papier und erwärmten Ziegelsteinen geprefst und endlich aus Weingeist umkrystallisirt.

Nach vier- bis fünfmaligem Umkrystallisiren war die Verbindung, welche wir *Trinitropetrol* nennen, vollkommen weifs, schien jedoch nicht *eine*, sondern ein Gemenge von *zwei* Verbindungen zu sein. Es wurden nämlich immer zugleich mit gröfseren Krystallnadeln kleine flockige Krystalle erhalten, und alle Versuche, beide vollständig zu trennen, waren vergeblich. Wir lösten eine grofse Menge des Trinitropetrols in siedendem Weingeist und filtrirten die Flüssigkeit möglichst rasch, nachdem sie auf 60°, dann auf 40° und auf 20° abgekühlt war; auf diese Weise erreichten wir nur eine unvollständige Trennung, denn bei jeder Temperatur krystallisirte das Gemenge von grofsen Nadeln und flockigen Krystallen heraus, allerdings bei niedriger Temperatur mehr flockige Krystalle. Schmelzpunktbestimmungen zeigten im Durchschnitt mehrerer Versuche folgende Verschiedenheiten :

	Schmelzpunkt	Erstarrungspunkt
1. Beim Abkühlen von 78° auf 60° herauskrystallisirt	169°	156°
2. " " " 60° " 40° "	169°	156°
3. " " " 40° " 20° "	168°	156°
4. " " unter 20° "	162°	135 bis 140°.

1. Sublimirte hauptsächlich bei 175° in grofsen langen Nadeln, doch schon bei 145° begann in den kälteren Theilen des Gefäfses ein geringer Anflug sich zu bilden.

2. Sublimirte bei 180° in sehr langen Nadeln, doch nur in sehr geringer Menge.

3. Lieferte bei 180° wenig Sublimat und nur als feinkörnig-krystallinisches Pulver.

4. Sublimirte fast gar nicht.

Hiermit war ein Weg angedeutet, die verschiedenen Nitroverbindungen von einander zu trennen; jedoch stiefsen wir bei der Ausführung auf bedeutende Schwierigkeiten, die in der genauen Regulirung der Temperatur und dem leichten Verpuffen der Krystalle bestanden.

Es blieb uns zuletzt Nichts übrig, als häufig in kochendem Weingeist zu lösen und die über 40° herauskrystallisirende Nitroverbindung für sich zu sammeln.

Diese lieferte bei der Analyse :

	Angewandte Substanz	CO_2	HO	Procentgehalt an C	H
E.	0,1604	0,2503	0,0525	40,53	3,46
	0,1690	0,2540	0,0560	40,99	3,70
	0,2150	0,3200	0,0670	40,59	3,46
	0,1653	0,2431	0,0544	40,10	3,65.

Bei der nach Dumas' Methode ausgeführten Stickstoffbestimmung wurden erhalten :

	Angewandte Substanz	N(pC.)
E.	0,4069	18,34
	0,2915	18,46
	0,1790	18,35

Die Verbrennung von Krystallen, welche nicht beim Abkühlen der weingeistigen Lösung bis nur auf 40°, sondern beim Abkühlen der weingeistigen Lösung bis auf die Temperatur des Zimmers herausgefallen waren, lieferte die folgenden Resultate :

	Angew. Substanz	CO_2	HO	Procentgehalt an C	H
B.	0,1605	0,2325	0,0470	39,50	3,24
	0,2460	0,3595	0,0765	39,83	3,45
	0,1995	0,2865	0,0540	39,14	3,00
	0,2300	0,3385	0,0670	40,13	3,22
	0,2285	0,3435	0,0715	40,96	3,47
	0,1990	0,2945	0,0705	40,35	3,91.

Eine nach Dumas' Methode ausgeführte Stickstoffbestimmung gab :

B. 0,1875 17,3 pC. Stickstoff.

Berechnet man aus diesen Zahlen das Mittel, so ist die Zusammensetzung :

der über 40⁰ herauskrystallisirenden Verbindung (E.)		der bis zu gewöhnlicher Temperatur herauskrystallisirenden Verbindung (B.)	
C	40,55	C	39,99
H	3,58	H	3,38
N	18,38	N	17,33
O	37,49	O	39,30
	100,00.		100,00.

Für die Zusammensetzung des Trinitropetrols berechnet sich demnach die Formel $C_{16}H_7(NO_4)_3$:

C_{16}	39,8
H_7	2,9
N_3	17,4
O_{12}	39,3
	100,0.

Es stimmt hiermit namentlich die zweite Reihe der Analysen (B.) überein, während man in dem über 40⁰ aus der weingeistigen Lösung herauskrystallisirten Trinitropetrol eine Verunreinigung mit einem oder mehreren anderen Stoffen annehmen mufs; sie finden sich wenigstens in diesen Antheilen (E.) in weit gröfserer Menge, als in der ganzen Masse der Nitroverbindung, in welcher die zweite Reihe der Analyse sie aber auch noch erkennen läfst. Wir vermuthen, dafs diese Verunreinigung theils aus der Trinitroverbindung eines homologen Kohlenwasserstoffs, $C_{18}H_9(NO_4)_3$, theils, wegen des zu hohen Stickstoffgehalts, aus einer höher nitrirten Verbindung (Tetranitropetrol) besteht.

Die procentische Zusammensetzung der Verbindung $C_{18}H_9(NO_4)_3$ ist :

$$\begin{aligned} C_{18} &= 42,3 \\ H_9 &= 3,5 \\ N_3 &= 16,5 \\ O_{12} &= 37,7 \\ \hline &\ 100,0. \end{aligned}$$

Von den Eigenschaften des Trinitropetrols ist schon oben der Schmelzpunkt angegeben. Es löst sich nicht in Wasser, sehr wenig in Aether und Benzin, auch nicht viel mehr in kaltem Weingeist, dagegen leichter in kochendem Weingeist, von welchem es jedoch noch wenigstens 16 Theile zur Lösung bedarf.

Auf das Trinitropetrol wirkt eine Mischung von Eisenfeile und Essigsäure ein, es entstehen aber keine krystallisirende oder leicht rein darzustellende Verbindungen, daher wir diese Reaction nicht weiter verfolgten. Mit weingeistigem Schwefelammonium erhielten wir zwei Verbindungen, von welchen die eine stark ausgesprochene basische Eigenschaften besitzt; wir nennen sie *Nitropetroldiamin.*

Zur Darstellung des Nitropetroldiamins wurde das Trinitropetrol in einer tubulirten Retorte mit weingeistigem Schwefelammonium übergossen, noch anhaltend Schwefelwasserstoff hindurch geleitet und, wenn die von selbst eintretende Wärmeentwickelung nachliefs, die Reaction durch einige unter die Retorte gelegte Kohlen unterstützt; es schied sich dann nach einiger Zeit plötzlich sehr viel Schwefel und ein grofser Theil des Nitropetroldiamins in Krystallen ab, von welchen das überschüssige Schwefelammonium und der Weingeist möglichst durch Destillation entfernt wurden. Der Rückstand in der Retorte wurde mehreremal mit Weingeist ausgekocht, bis nur noch Schwefel ungelöst war, die aus dem Weingeist sich absetzende Krystallmasse abgeprefst, über Schwefelsäure getrocknet und mit verdünnter Salzsäure behandelt, welche das Nitropetroldiamin löste, während eine später zu beschreibende gelbe krystallinische Substanz ungelöst blieb. Das

Nitropetroldiamin wurde mit Ammoniak wieder aus der salzsauren Lösung gefällt und durch wiederholtes Auflösen in Salzsäure, Fällen mit Ammoniak und Umkrystallisiren aus Weingeist vollständig gereinigt.

Das Nitropetroldiamin krystallisirt bei langsamem Erkalten einer nicht zu concentrirten weingeistigen Lösung in zolllangen orangerothen klinorhombischen Prismen, die sich nicht in Wasser, schwierig in kaltem Weingeist, ziemlich leicht in kochendem Weingeist lösen; sie beginnen schon bei 210° (oder einige Grade darunter) zu sublimiren, schmelzen bei 215° und erstarren bei derselben Temperatur wieder krystallinisch, und zersetzen sich in höherer Temperatur unter Abscheidung von Kohle.

Bei der Analyse wurden erhalten :

B. { 0,174 Grm. lieferten 0,3355 CO_2 und 0,0970 HO
0,248 „ „ nach der Dumas'schen Methode 0,05879 N.

E. { 0,1679 Grm. lieferten 0,3222 CO_2 und 0,0945 HO
0,2685 „ „ 0,5232 „ „ 0,1590 „
0,3395 „ „ nach der Dumas'schen Methode 0,0815 N.

Berechnet nach der Formel $N_2\left\{\begin{matrix}C_{16}H_7(NO_4)\\H_2\\H_2\end{matrix}\right.$			Gefunden		
			B.	E.	E.
C	96	53,0	52,6	52,3	53,1
H	11	6,0	6,1	6,2	6,5
N	42	23,3	23,7	24,0	—
O	32	17,7	—	—	—
	181	100,0.			

Mit *Schwefelsäure* geht das Nitropetroldiamin in drei Verhältnissen Verbindungen ein :

I. $N_2\left\{\begin{matrix}C_{16}H_7(NO_4)\\H_2\\H_2\end{matrix}\right., S_2H_2O_8$. — Die Base wird mit Wasser zum Kochen erhitzt und so lange verdünnte Schwefelsäure hinzugetropft, bis sich alles gelöst hat. Beim Erkalten krystallisiren ziemlich grofse gelbliche klinorhomboïdische sechsseitige Prismen heraus, die man von der Mutterlauge durch

Abpressen zwischen oft erneuertem Papier befreit und über Schwefelsäure stehen läfst. Sie dürfen nicht mit Wasser abgewaschen werden, weil dabei Zersetzung eintritt.

Das Salz wurde über Schwefelsäure getrocknet und gab dann folgende Resultate :

B.	1,2616 Grm.	bei 100°	=	0,1295	HO.
E.	2,1413 „	„ 110°	=	0,2508	„
	1,1205 „	„ „	=	0,1355	„
B.	0,2400 „	lieferten		0,1775	$BaSO_4$.

Die obige Formel + 4HO verlangt :

	Berechnet	Gefunden		
		B.	E.	E.
Wasser	11,4	10,3	11,7	12,0
Schwefelsäure	25,4	25,4	—	—

Nach dem Trocknen bei 110° lieferten :

E.	0,2245 Grm.	0,197 $BaSO_4$	
	0,1956 „	0,171 „	
	0,2150 „	0,2677 CO_2	und 0,0915 HO.

Berechnet nach der Formel $C_{16}H_{11}N_3O_4, S_2H_2O_8$			Gefunden	
C	96	34,4	34,0	—
H	13	4,6	4,7	—
N	42	15,0	—	—
O	48	17,2	—	—
S_2O_6	80	28,7	30,1	29,9.
	279	100,0.		

Das Salz enthielt einen geringen Ueberschufs von Schwefelsäure, welcher sich aus der zur Reinigung der Krystalle allein anwendbaren Methode — Abpressen zwischen Papier — erklärt.

II. $N_2\left\{\begin{matrix}C_{16}H_7(NO_4)\\H_2\\H_2\end{matrix}\right., 2\,S_2H_2O_8$. — Aus der Mutterlauge des vorigen Salzes krystallisirte beim langsamen Verdunsten über Schwefelsäure diese Verbindung in grofsen tafelförmigen durchsichtigen Krystallen heraus. Sie enthielten 4HO, entsprechend 8,7 pC. Wasser, welches bei 100° entwich. B. 0,5075 Grm. verloren bei 100° 0,041 Grm. = 8,0 pC. Wasser.

B. 0,4665 Grm. bei 100° getrocknet lieferten 0,5802 Grm. schwefelsauren Baryt, entsprechend 42,6 pC. Schwefelsäure; die Rechnung verlangt 42,4 pC. Schwefelsäure.

III. $2\,N_2\left\{\begin{matrix}C_{16}H_7(NO_4)\\H_2\\H_2\end{matrix}\right.,S_2H_2O_8$. — Beim Umkrystallisiren der beiden vorigen Salze aus heifsem Wasser erhält man basische Verbindungen. Am leichtesten gewinnt man das Salz von der durch die Formel ausgedrückten Zusammensetzung, wenn man die freie Basis mit nur so viel verdünnter Schwefelsäure kocht, dafs ein Theil ungelöst bleibt; die heifs filtrirte Flüssigkeit erstarrt nach kurzer Zeit zu einer krystallinischen, aus kleinen gelblichen Blättchen bestehenden Masse :

E. { 0,6004 Grm. über Schwefelsäure getrocknet verloren bei 110° 0,044 HO
E. { 0,1477 „ bei 110° getrocknet lieferten 0,0780 $BaSO_4$.
B. { 0,2980 „ „ „ „ „ 0,1535 „
B. { 1,0750 „ „ „ „ „ 0,554 „

Obige Formel + 4 HO verlangt 7,3 pC. Wasser; gefunden wurden 7,3 pC.

Der Gehalt des bei 110° getrockneten Salzes an S_2O_6 berechnet sich zu 17,4; gefunden wurden : 18,1 (E.) 17,6 17,6 (B.) pC. S_2O_6.

Mit *Salzsäure* können ebenfalls mehrere Verbindungen des Nitropetroldiamins dargestellt werden; jedoch ist es schwierig, sie vollkommen rein zu bekommen, da Wasser Zersetzung in basische Salze bewirkt.

I. $N_2\left\{\begin{matrix}C_{16}H_7(NO_4)\\H_2\\H_2\end{matrix}\right.,2\,HCl$. Es bildet Krystalle, die beim Verdunsten einer Lösung der Base in überschüssiger Salzsäure gewonnen werden.

B. 0,286 Grm. Substanz lieferten 0,3035 Chlorsilber = 26,2 pC. Cl.

Die obige Formel verlangt 27,8 pC. Cl. — Die Differenz zwischen Rechnung und Versuch rührt von einer Beimengung des folgenden Salzes her.

II. $N_2\begin{cases}C_{16}H_7(NO_4)\\H_2\\H_2\end{cases}$, HCl. Die Basis wird mit Wasser und nur so viel Salzsäure erhitzt, dafs ein Theil ungelöst bleibt; das Filtrat setzt beim Verdunsten über Schwefelsäure gut ausgebildete Krystalle ab, die zwischen Papier abgeprefst und über Schwefelsäure getrocknet werden.

B. $\begin{cases}\text{0,1085 Grm. lieferten 0,074 AgCl = 16,8 pC. Cl}\\\text{0,267 „ „ 0,1845 „ = 17,0 „ „}\end{cases}$

Nach der aufgestellten Formel hätten 16,3 pC. Cl gefunden werden müssen.

Die *Platinverbindung*, $N_2\begin{cases}C_{16}H_7(NO_4)\\H_2\\H_2\end{cases}$, $2HCl, 2PtCl_2 + 6HO$, setzte sich in goldgelben sechsseitigen mikroscopischen Tafeln ab, als die Lösung der Base in Salzsäure nach dem Zusatz von Platinchlorid über Schwefelsäure verdunstet wurde. Sie ist in Salzsäure sehr leicht löslich, wird von Wasser unter Abscheidung der freien Base zersetzt und kann daher nur mit wenig Weingeist, in dem sie sich auch leicht löst, von anhängender Mutterlauge befreit werden. Sie verliert schon unter 100° ihr Krystallwasser, giebt zwischen 100 und 105° Salzsäure ab und kann dieselbe fast vollständig bei längerem Erhitzen auf 120° verlieren.

E. 0,2707 Grm. über Schwefelsäure getrocknet verloren beim Erwärmen auf fast 100° 0,0233 HO = 8,6 pC.

Obige Formel verlangt 8,34 pC. Wasser.

E. 0,4010 Grm. über Schwefelsäure getrocknet hinterliefsen beim Glühen 0,1230 Grm. Platin = 30,6 pC.

Obige Formel verlangt 30,5 pC. Platin.

Ein Goldsalz des Nitropetroldiamins konnte nicht dargestellt werden, da sich aus der alkoholischen, mit Goldchlorid vermischten Lösung der salzsauren Verbindung immer metallisches Gold und aus der wässerigen Lösung die freie Base abschied.

Beim Erhitzen des Nitropetroldiamins mit Jodäthyl im Chilisalpeterbad treten 3 At. Aethyl ein und man erhält eine Verbindung $N_2\left\{\begin{matrix}C_{16}H_7(NO_4)\\(C_4H_5)_2\\(C_4H_5)H\end{matrix}\right.$, HJ. Das Erhitzen mit Jodäthyl wird mehrere Tage fortgesetzt, der Inhalt der Röhre auf ein Filter gebracht und der Rückstand aus wenig heifsem Wasser umkrystallisirt; die beim Erkalten oder Verdunsten über Schwefelsäure anschiefsenden Krystalle sind rothe rhombische Prismen mit Rhombenoctaëderflächen, die kein Krystallwasser enthalten :

B. 0,621 Grm. lieferten 0,369 AgJ = 32,1 pC. J.

E. { 0,2298 „ „ 0,1380 „ = 32,4 „ „
0,2988 „ „ 0,461 CO_2 und 0,1712 HO
0,2273 „ „ 0,356 „ „ 0,1320 „ }

Berechnet nach der Formel $C_{28}H_{23}N_3O_4HJ$			Gefunden E.	Gefunden E.	Gefunden B.
C	168	42,76	42,11	42,73	—
H	24	6,11	6,36	6,46	—
N	42	10,69	—	—	—
O	32	8,14	—	—	—
J	127	32,29	32,4	—	32,3
	393	100,00.			

Das freie *Triäthylnitropetroldiamin*, $N_2\left\{\begin{matrix}C_{16}H_7(NO_4)\\(C_4H_5)_2\\(C_4H_5)H\end{matrix}\right.$, wurde mit Ammoniak aus der salzsauren Lösung der Jodwasserstoffverbindung in kleinen flimmernden Schuppen gefällt; es besitzt eine citronengelbe Farbe, ist löslich in Weingeist und Aether und scheidet sich beim Verdampfen dieser Lösungen in Oeltröpfchen ab, die erst nach langer Zeit wieder krystallinisch erstarren. Nach dem Trocknen über Schwefelsäure enthalten sie kein Krystallwasser mehr; beim Erhitzen auf 100° schmelzen sie ohne Gewichtsverlust zu erleiden.

E. { 0,2415 Grm. lieferten 0,5535 CO_2 und 0,1945 HO,
entsprechend : 62,5 pC. C und 8,9 pC. H; }

obige Formel verlangt 63,3 pC. C und 8,7 pC. H.

Beim Vermischen der salzsauren Lösung der Base mit Platinchlorid wurde ein aus büschelförmig gruppirten feinen Nadeln bestehendes Salz erhalten, das eine schwachröthliche goldgelbe Farbe besafs; einzelne Krystalle liefsen unter dem Mikroscop sich als sechsseitige Prismen mit zweifacher Zuschärfung, zum klinorhombischen Systeme gehörig, bestimmen.

E. 0,229 Grm. lieferten 0,0480 Platin, entsprechend 20,96 pC.

die Formel $N_2\left\{\begin{matrix} C_{16}H_7(NO_4) \\ (C_4H_5)_2 \\ (C_4H_5)H \end{matrix}\right.$, HCl, $PtCl_2$ verlangt 20,99 pC. Platin.

Zuletzt untersuchten wir noch die Zersetzung des Nitropetroldiamins mit salpetriger Säure, erhielten aber nur braune harzige Producte, die weder zum Krystallisiren zu bringen, noch mit anderen Körpern zu verbinden waren, wefshalb wir die Untersuchung in dieser Richtung nicht weiter fortsetzten.

Es wurde oben angegeben, dafs bei der Behandlung des Trinitropetrols mit Schwefelammonium aufser dem in verdünnter Salzsäure löslichen Nitropetroldiamin eine in dieser Säure unlösliche gelbe krystallinische Substanz sich bildete. Ihre Zusammensetzung konnten wir nicht mit Sicherheit feststellen und wir wollen sie daher vorläufig hier *gelbe Base* nennen, obgleich die basischen Eigenschaften auch nur wenig hervortreten.

Der nach Ausziehung des Nitropetroldiamins mit Salzsäure bleibende Rückstand ist orangegelb, unlöslich in Wasser, Alkalien und verdünnten Säuren, löslich in heifsen concentrirten Säuren, wird aber durch Wasser aus diesen Lösungen wieder pulverförmig abgeschieden; mit Kalihydrat auf dem Platinblech erhitzt zeigt sich Verpuffung. Die gelbe Base löst sich in geringer Menge in Alkohol, Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff und wird bei sehr langsamem Er-

kalten der alkoholischen Lösung in ziemlich deutlichen nadelförmigen Krystallen gewonnen; sie schmilzt bei 191 bis 192°, erstarrt wieder bei 188° und sublimirt nur in geringer Menge. In der gelben Base war noch Schwefel, der sich nur schwierig durch häufiges Umkrystallisiren aus Weingeist entfernen liefs. Nach der zweiten Krystallisation wurden noch 2,8 pC. S, nach der sechsten Krystallisation nur noch 0,29 pC. S gefunden.

E. {
0,322 Grm. lieferten 0,5499 CO_2 und 0,1300 HO
0,2947 „ „ 0,3986 „ „ 0,1244 „
0,2495 „ „ 0,4255 „ „ 0,1122 „
0,318 „ „ nach der Dumas'schen Methode 0,0623 N
0,3512 „ „ „ „ „ „ 0,0689 „

Die dieser Zusammensetzung am nächsten kommende Formel ist $C_{18}H_{10}N_3O_9$:

	Berechnet		Gefunden		
C	108	46,5	46,5	46,2	46,5
H	10	4,3	4,5	4,7	4,9
N	42	18,1	19,6	19,6	—
O	72	31,0	—	—	—
	232	100,0.			

Annähernd stimmt mit derselben auch die einzige Verbindung, welche dargestellt werden konnte, nämlich die mit trockner Salzsäure : 0,5885 Grm. nahmen in trockenem Salzsäuregas 0,088 Grm. an Gewicht zu, entsprechend 13,0 pC. HCl; die Verbindung $C_{18}H_{10}N_3O_9$, HCl verlangt 13,6 pC. HCl.

Diese Verbindung ist rein weifs, verliert beim Pulvern an der Luft die Salzsäure und nimmt ihre ursprüngliche gelbe Farbe wieder an; an Wasser tritt sie nur ihre Säure ab, ohne sich zu lösen, ebenso verhält sie sich gegen verdünnte Salzsäure und aus ihrer Lösung in Aether, Alkohol und Chloroform krystallisirt nur die salzsäurefreie gelbe Base wieder heraus; nur in concentrirter Salzsäure scheint sie sich unverändert zu lösen.

Die gelbe Base wurde bei wiederholter Behandlung mit Schwefelammonium nicht verändert. Mit Jodäthyl mehrere

Tage im Chilisalpeterbade erhitzt trat gleichfalls keine Aenderung ein.

Die empirische Formel $C_{18}H_{10}N_3O_9$ liefse sich als rationelle Formel $2\left[N\left\{\begin{matrix}C_{18}H_7(NO_4)_2\\H\\H\end{matrix}\right.\right] + 2HO$ schreiben; gegen die Annahme des Krystallwassers spricht jedoch der Umstand, dafs beim Erhitzen auf 190° kein Wasser fortgeht. Diese Formel aber als richtig angenommen könnte die gelbe Base aus einer Nitroverbindung $C_{18}H_7(NO_4)_3$ sich bilden, die als Verunreinigung im Trinitropetrol vorkäme; möglicherweise ist auch die Verunreinigung im Trinitropetrol nicht die früher angenommene Formel $C_{18}H_9(NO_4)_3$, sondern ist $C_{18}H_7(NO_4)_3$ zusammengesetzt, die dann freilich von einem mit dem Petrol nicht homologen Kohlenwasserstoff $C_{18}H_{10}$ abstammte.

Dafs aufser dem Petrol $C_{16}H_{10}$ im Steinöl noch andere sehr ähnliche oder homologe Kohlenwasserstoffe enthalten sind, erhellt auch aus den folgenden Beobachtungen.

Das Steinöl liefert bei der Behandlung mit Schwefelsäure und Salpetersäure das Trinitropetrol, dessen Krystalle zuerst zur Reinigung mit etwas warmem Weingeist gewaschen werden; bei der Destillation dieses Weingeistes bleibt ein dickes gelbes Oel zurück, aus dem sich nach längerem Stehen perlmutterglänzende Blättchen abscheiden. — Wird das mit Schwefelsäure und Salpetersäure behandelte Steinöl nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen über Chlorcalcium rectificirt, so bleibt ein dickes gelbes Oel von denselben Eigenschaften in der Retorte, aus dem sich auch mit der Zeit perlmutterglänzende Krystalle absetzen.

Die bei einer Bereitung gewonnenen perlmutterglänzenden Blättchen schmolzen schon unter 100°, besafsen aber die Zusammensetzung des Trinitropetrols.

E. {0,148 Grm. lieferten 0,2125 CO_2 und 0,044 HO
{0,221 „ „ nach der Dumas'schen Methode 0,0386 N.

Berechnet nach der Formel $C_{16}H_7(NO_4)_3$			Gefunden
C	96	39,8	39,16
H	7	2,9	3,29
N	42	17,4	17,0
O	96	39,9	—
	241	100,0.	

Von diesen Krystallen besafsen wir eine zu geringe Menge, um mehr Versuche damit anstellen zu können.

Die bei einer anderen Bereitung gewonnenen Krystalle besafsen dasselbe Aussehen, schmolzen aber erst bei 155 bis 156° und erstarrten wieder bei 151 bis 152°.

E. {0,2159 Grm. lieferten 0,3292 CO_2 und 0,0736 HO
{0,2275 „ „ 0,3492 „ „ 0,0748 „

Die Zusammensetzung nähert sich sehr der Formel $C_{18}H_9(NO_4)_3$, welche verlangt :

		Gefunden	
C	42,3	41,6	41,8
H	3,5	3,8	3,6

Wir halten diese Nitroverbindung für das nächst höhere homologe Glied des Trinitropetrols; dem noch eine Menge des letzteren beigemengt war. Gegen Schwefelammonium verhielt sie sich wie das Trinitropetrol; es entstand eine gelbe Base, die sich mit Säuren nicht verband und bei 155° schmolz, und eine rothe Base, dem Nitropetroldiamin homolog.

Sie krystallisirte in flimmernden orangerothen Blättchen, nicht in Prismen, wie das Nitropetroldiamin, schmolz bei 208°, erstarrte wieder bei 200° und lieferte bei der Analyse :

E. 0,1903 Grm. lieferten 0,3784 CO_2 und 0,1134 HO.

Die Formel $N_2\begin{cases}C_{18}H_9(NO_4)\\H_2\\H_2\end{cases}$ verlangt 55,3 pC. C und 6,6 pC. H; entsprechend 54,2 pC. C und 6,6 pC. H.

Das gelbe Oel endlich, aus welchem sich die zuletzt beschriebenen Nitroverbindungen absetzten, schien selbst eine

Nitroverbindung zu sein, denn es verpuffte beim Erhitzen für sich und mit Kalihydrat vermischt. Nach dem Waschen mit Wasser und Alkalien besitzt es noch immer eine gelblich-braune Farbe und einen penetranten moschusartigen Geruch; es löst sich nicht in Wasser, theilt demselben aber seinen Geruch mit, es löst sich in Weingeist mit brauner Farbe und wird beim Verdunsten der Lösung unverändert wieder gewonnen. Mit weingeistigem Schwefelammonium vermischt erhitzt es sich bis zum Sieden der Flüssigkeit unter Abscheidung von Schwefel; wird der gröfste Theil des Weingeistes durch Destillation entfernt und das Filtrat mit Salzsäure vermischt, so entsteht ein dicker schwarzer Syrup und die salzsaure Lösung setzt auf Zusatz von Kali gelbbraune harzige Producte ab, die sich aus weingeistiger Lösung wieder braun und harzig abscheiden. Diese Versuche waren hinreichend, uns von der weiteren Untersuchung der gelben öligen Nitroverbindung abzuhalten.

---

40. Ueber die Kohlenwasserstoffe, welche den Hauptbestandtheil des Steinöls ausmachen;

von Dr. *Eisenstuck.*

Zu dieser Untersuchung diente das in Sehnde bei Hannover vorkommende Steinöl, über dessen fabrikmäfsige Reinigung das Nöthige schon in voriger Abhandlung angegeben ist. — Von dem rohen Steinöl wurde nur der unter 180° siedende Theil in Arbeit genommen. Derselbe wurde mit einem Gemisch von Schwefelsäure und Salpetersäure behandelt, um das Trinitropetrol zu entfernen, das von der Säure

und dem Nitropretrol getrennte Oel mit Natronlauge und Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium entwässert und dann der fractionirten Destillation unterworfen. Die Destillation wurde in Glaskolben ausgeführt, die mit einem Liebig'schen Kühlapparat verbunden waren; an das Glasrohr, welches die Dämpfe aus dem Kolben in den Kühlapparat führte, war ein offenes Glasrohr angelöthet, in welchem ein Thermometer mit einem Kork in der Weise befestigt werden konnte, dafs die Thermometerkugel sich gerade da befand, wo die Dämpfe in den Kühlapparat eintraten; der von dem Thermometer angezeigte Siedepunkt mufste also genau der der übergehenden Flüssigkeit sein.

Mit den von 5 zu 5° aufgesammelten Destillaten wurde die fractionirte Destillation wieder von Neuem vorgenommen, aber nachdem diese Operation sieben Wochen mit etwa 50 Pfund Steinöl fortgesetzt worden war, erhielt ich doch kein Product von irgend constantem Siedepunkt. Als ich z. B. nach diesem Zeitraum ein mehrere Pfunde betragendes, zwischen 5 Graden aufgefangenes Destillat noch achtmal rectificirte und immer das absonderte, welches bei einer Temperatur unter und über diesen 5 Graden überging, behielt ich kaum ein Zwanzigstel des ursprünglichen Volumens, das bei fortgesetzten Destillationen mir unter den Händen ganz verschwunden wäre.

Nach diesen Versuchen halte ich es für unmöglich, das Steinöl durch fractionirte Destillationen allein in Producte mit constantem Siedepunkt zu scheiden.

Die einzelnen Destillate waren farblose, leichtbewegliche, das Licht stark brechende Flüssigkeiten. Gegen polarisirtes Licht waren sie vollkommen unwirksam. Das niedrigst siedende fing schon bei 70° an zu kochen, war aber nur in sehr geringer Menge vorhanden. Meine Untersuchungen

dehnte ich nur bis auf die bis 130⁰ übergegangenen Destillate aus.

Zusammensetzung :

Siedepunkt	Angew. Subst.	CO_2	HO	Procentgehalt an C	H
75⁰ bis 80⁰	0,1872 Grm.	0,5810	0,2659	84,64	15,75
85⁰ „ 90⁰	0,2582 „	0,7992	0,3573	84,42	15,38
100⁰ „ 105⁰	0,2053 „	0,6408	0,2873	85,09	15,53
110⁰ „ 115⁰	0,2086 „	0,6471	0,2860	84,60	15,28
120⁰ „ 125⁰	0,2337 „	0,7260	0,3234	84,72	15,37
127⁰ „ 130⁰	0,1698 „	0,5260	0,2256	84,48	15,35
„ „ „	0,202 „	0,6300	0,2795	85,05	15,37.

Bestimmung der Dampfdichte. — Sie wurde nach der Dumas'schen Methode ausgeführt und nach der bekannten Formel $S = \frac{P + Vnt^0}{(V-v)nT^0}$ berechnet. — In der folgenden Tabelle ist der Siedepunkt, die Temperatur beim Zuschmelzen des Ballons T^0, die Capacität des Ballons V, das spec. Gew. des Dampfes S und das daraus berechnete Moleculargewicht M angegeben.

Siedepunkt	T^0	V	S	M
70⁰ bis 75⁰	118⁰,5	256 CC.	3,226	93,1
75⁰ „ 80⁰	104⁰	279 „	3,336	96,3
80⁰ „ 85⁰	123⁰	228 „	3,325	96,1
85⁰ „ 90⁰	129⁰	198 „	3,428	99,0
95⁰ „ 97⁰	143⁰,5	198 „	3,523	101,7
97⁰ „ 100⁰	131⁰	251 „	3,558	102,7
100⁰ „ 105⁰	160⁰	208 „	3,687	106,4
105⁰ „ 110⁰	149⁰,5	229 „	3,757	108,5
110⁰ „ 115⁰	187⁰	195 „	3,927	113,4
115⁰ „ 120⁰	173⁰	182 „	4,036	116,5
120⁰ „ 125⁰	167⁰	254 „	4,233	122,2
125⁰ „ 127⁰	188⁰	256 „	4,221	121,9
127⁰ „ 130⁰	193⁰,5	284 „	4,395	126,9.

Diese Dampfdichtebestimmungen können nur einen beschränkten Werth haben, da die untersuchten Verbindungen keinen constanten Siedepunkt besafsen. Jedenfalls sind sie aber brauchbarer, als Dampfdichtebestimmungen der meisten flüchtigen Verbindungen, welche nicht vollkommen rein sind,

denn lassen sich diese durch fractionirte Destillationen trennen, so kann man annehmen, dafs bei Bestimmung der Dampfdichte die flüchtigere Verbindung sich vorzugsweise zuerst verflüchtigt und man nach dem Zuschmelzen des Ballons diesen vorzugsweise mit dem Dampfe der höher siedenden Flüssigkeit gefüllt hat. In vorliegendem Falle hatte ich aber mit Gemengen zu thun, die selbst nach siebenwöchentlicher fractionirter Destillation nicht in reine Verbindungen zerlegt waren.

Aus den Dampfdichtebestimmungen und den Elementaranalysen glaube ich schliefsen zu können, dafs die Kohlenwasserstoffe des Steinöls entweder nach der allgemeinen Formel C_nH_{n+2} zusammengesetzt und dann wahrscheinlich die sogenannten (mit dem Aethyl $\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\}$ homologen) Alkoholradicale sind. In dem von mir untersuchten Theil des Steinöls wären dann enthalten :

Formel	Moleculargewicht	Procentgehalt an C	H
$C_{12}H_{14}$	86	83,72	16,28
$C_{14}H_{16}$	100	84,00	16,00
$C_{16}H_{18}$	114	84,21	15,79
$C_{18}H_{20}$	128	84,37	15,62.

Oder die Kohlenwasserstoffe des Steinöls sind nach der allgemeinen Formel C_nH_n zusammengesetzt und dem Elayl homolog. — Die procentische Zusammensetzung dieser Kohlenwasserstoffe ist : C = 85,7 und H = 14,3, welche noch besser mit den gefundenen Zahlen übereinstimmt; das Moleculargewicht ist für

$$C_{12}H_{12} = 84$$
$$C_{14}H_{14} = 98$$
$$C_{16}H_{16} = 112$$
$$C_{18}H_{18} = 126.$$

Ich werde später diesen Gegenstand ausführlicher besprechen.

Bestimmung des specifischen Gewichts. — Die bei irgend einer Temperatur t^0 ausgeführte Bestimmung des spec. Gew. S_t ist nach der Formel $S_o = S_t \frac{V}{v}$ auf das spec. Gew. bei 0^0 reducirt, nachdem die Werthe für V durch besondere Versuche (siehe unten) festgestellt waren.

Siedepunkt	t^0	Bei t^0 ermitteltes spec. Gew.	Spec. Gew. bei 0^0
70^0 bis 75^0	10^0	0,7049	0,7138
75^0 „ 80^0	11^0	0,7037	0,7136
80^0 „ 85^0	$11^0,5$	0,7097	0,7200
85^0 „ 90^0	11^0	0,7175	0,7275
95^0 „ 97^0	12^0	0,7189	0,7291
97^0 „ 100^0	12^0	0,7200	0,7363
100^0 „ 105^0	16^0	0,7240	0,7371
105^0 „ 110^0	16^0	0,7272	0,7347
110^0 „ 115^0	16^0	0,7286	0,7415
115^0 „ 120^0	11^0	0,7307	0,7391
120^0 „ 125^0	8^0	0,7348	0,7419
125^0 „ 127^0	8^0	0,7358	0,7421
127^0 „ 130^0	8^0	0,7378	0,7444.

Bestimmung der Ausdehnung von 0^0 bis zum Siedepunkt. — Die von mir nach Kopp's Angaben verfertigten drei Dilatometer fafsten bis zum Nullpunkt der Scala gerechnet 852,06, 1968,77 und 1107,48 Volumeinheiten; die Dilatometerröhren waren mit einer Millimetertheilung versehen, und zur Reduction der abgelesenen Scalentheile auf wahre Volumeinheiten wurden, da die Dilatometerröhren nicht genau cylindrisch waren, noch Tabellen entworfen. Bei Anfertigung der Dilatometer und Ausführung der Ausdehnungsversuche wurde überhaupt genau verfahren, wie Kopp angegeben hat. — Es stellte sich der Uebelstand bei diesen Versuchen heraus, dafs die Ausdehnung direct nur bis 10^0 unter dem Siedepunkt beobachtet werden konnte, weil bei weiterer Steigerung der Temperatur Dampfbildung sich zeigte; für die letzten 10^0 mufste daher die Ausdehnung berechnet werden. In der folgenden Tabelle bezeichnet

Sdp. = Siedepunkt der angewandten Flüssigkeit.

A. Sdp. — 10 = Volumen bei 10° unter dem Siedepunkt, das Vol. bei 0° = 1,00000 angenommen.

A. Sdp. = Volumen beim Siedepunkt, das Vol. bei 0° = 1,00000 angenommen.

Sp. V. Sdp. — 10 = Spec. Vol. berechnet für 10° unter dem Siedepunkt und

Sp. V. Sdp. = Spec. Vol. berechnet für den Siedepunkt. Für das Moleculargewicht ist die aus der Dampfdichte sich ergebende Zahl genommen.

Sdp.	A. Sdp. — 10	A. Sdp.	Sp. V. Sdp. — 10	Sp. V. Sdp.
70° bis 75°	1,08916	1,10620	141,9	144,3
75° „ 80°	1,09604	1,11055	147,9	149,8
80° „ 85°	1,09644	1,10805	146,2	147,7
85° „ 90°	1,11000	1,11810	146,5	147,6
95° „ 97°	1,11406	1,12770	156,5	158,4
97° „ 100°	1,12115	1,13780	157,5	160,0
100° „ 105°	1,12417	1,13870	162,3	164,5
105° „ 110°	1,12886	1,14342	166,7	168,8
110° „ 115°	1,13799	1,15354	174,0	176,8
115° „ 120°	1,15956	1,15383	179,7	181,9
120° „ 125°	1,15528	1,16758	190,3	192,3
125° „ 127°	1,14812	1,16515	188,6	191,4
127° „ 130°	1,14859	1,16248	195,8	198,2.

Die berechneten spec. Vol. ($C_{n \cdot 5,5}$ $H_{n \cdot 5,5}$) für die folgenden Verbindungen sind:

$C_{12}H_{14}$ = 143	$C_{12}H_{12}$ = 132
$C_{14}H_{16}$ = 165	$C_{14}H_{14}$ = 154
$C_{16}H_{18}$ = 187	$C_{16}H_{16}$ = 176
$C_{18}H_{20}$ = 209	$C_{18}H_{18}$ = 198.

In der folgenden Tabelle ist die Ausdehnung der Kohlenwasserstoffe des Steinöls zusammengestellt.

Ausdehnungstabelle der Kohlenwasserstoffe.

Siedepunkte:	70 bis 75°	75 bis 80°	80 bis 85°	85 bis 90°	95 bis 97°	97 bis 100°	100 bis 105°	105 bis 110°	110 bis 115°	115 bis 120°	120 bis 125°	125 bis 127°	127 bis 130°
Temp. 0°	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
10	1,0127	1,0125	1,0129	1,0129	1,0124	1,0123	1,0120	1,0112	1,0116	1,0106	1,0121	1,0108	1,0113
20	1,0255	1,0261	1,0266	1,0258	1,0243	1,0245	1,0237	1,0224	1,0234	1,0213	1,0248	1,0216	1,0224
30	1,0382	1,0396	1,0421	1,0390	1,0366	1,0368	1,0363	1,0343	1,0354	1,0324	1,0373	1,0318	1,0339
40	1,0516	1,0535	1,0551	1,0522	1,0498	1,0492	1,0481	1,0462	1,0474	1,0448	1,0503	1,0442	1,0450
50	1,0663	1,0674	1,0673	1,0655	1,0633	1,0618	1,0598	1,0596	1,0597	1,0574	1,0633	1,0562	1,0562
60	1,0818	1,0815	1,0791	1,0794	1,0768	1,0749	1,0737	1,0721	1,0728	1,0701	1,0762	1,0686	1,0683
65	1,0891	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
70	—	1,0948	1,0908	1,0936	1,0906	1,0890	1,0880	1,0860	1,0867	1,0835	1,0880	1,0811	1,0812
75	—	—	1,0964	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
80	—	—	—	1,1100	1,1042	1,1045	1,1024	1,0999	1,1004	1,0975	1,0995	1,0944	1,0943
87	—	—	—	—	1,1140	—	—	—	—	—	—	—	—
90	—	—	—	—	—	1,1211	1,1167	1,1142	1,1150	1,1110	1,1137	1,1075	1,1068
95	—	—	—	—	—	—	1,1241	—	—	—	—	—	—
100	—	—	—	—	—	—	—	1,1288	1,1302	1,1253	1,1279	1,1215	1,1205
105	—	—	—	—	—	—	—	—	1,1379	—	—	—	—
110	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1,1395	1,1438	1,1363	1,1347
115	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1,1552	—	—
117	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1,1481	—
120	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1,1485

Ich lasse eine Zusammenstellung der Zusammensetzung und physikalischen Eigenschaften derjenigen Kohlenwasserstoffe aus den Gruppen C_nH_n und C_nH_{n+2} folgen, welche hier in Betracht kommen :

		Molecular-gewicht	Zusammen-setzung	Siedep.	Spec. Gew.	Spec. Vol. ber.	Dampf-dichte ber.
Hexylen (Caproylen)	$C_{12}H_{12}$	84	C=85,7; H=14,3	71° [1]	?	132	2,90
Oenanthylen	$C_{14}H_{14}$	98	„ „	99° [1] (95° [2])	0,718 [1] bei 18°	154	3,38
Caprylen	$C_{16}H_{16}$	112	„ „	125° [3]	0,723 [3] b. 17°	176	3,87
Nonylen	$C_{18}H_{18}$	126	„ „	?	?	198	4,36

[1]) Williams; [2]) Limpricht; [3]) Bouis.

a) Propyl b) Aethyl-Butyl	$C_{12}H_{14}$	86	C=83,7; H=16,3	a) 68° [1]) b) 62° [2])	9,6745 [1]) (b. 18°) 0,7011 [2]) (b. 0°)	143	2,97
Aethyl-Amyl	$C_{14}H_{16}$	100	C=84,0; H=16,0	88° [2])	0,7069 [2]) (b. 0°)	165	3,45
Butyl	$C_{16}H_{18}$	114	C=84,2; H=15,8	106° [2]) (119°) [1])	0,7057 [2]) (b. 0°) 0,6945 [1]) (b. 18°)	187	3,94
Butyl-Amyl	$C_{18}H_{20}$	128	C=84,4; H=15,6	132° [2])	0,7247 [2]) (b. 0°)	209	4,42

[1]) Williams; [2]) Wurtz.

Kohlenwasserstoffe d. Steinöls :

93-96	C=84,6; H=15,7	70 - 80°	0,713 (b. 0°)	147	3,30
99	C=84,4; H=15,4	85 - 90°	0,727 (b. 0°)	148	3,43
113	C=84,6; H=15,3	110 - 115°	0,741 (b. 0°)	177	3,92
127	C=84,7; H=15,3	127 - 130°	0,744 (b. 0°)	198	4,39

Aus der Vergleichung der Tabellen ergiebt sich mit grofser Wahrscheinlichkeit, dafs die Kohlenwasserstoffe des Steinöls die allgemeine Formel C_nH_n besitzen, und zwar besteht

der zwischen 70 u. 80° siedende Theil vorzugsweise aus *Hexylen* $C_{12}H_{12}$
„ „ 85 u. 90° „ „ „ „ *Oenanthylen* $C_{14}H_{14}$
„ „ 110 u. 115° „ „ „ „ *Caprylen* $C_{16}H_{16}$
„ „ 127 u. 130° „ „ „ „ *Nonylen* $C_{18}H_{18}$.

Ich führe noch einige Bestimmungen des Dr. Bufsenius an, die früher mit den Kohlenwasserstoffen des Steinöls ausgeführt wurden. Die Trennung durch fractionirte Destillation geschah aber ohne vorhergehende Abscheidung des Petrols

als Trinitropetrol mittelst einer Mischung von Schwefelsäure und Salpetersäure :

Siedepunkt des untersuchten Kohlenwasserstoffs	Procentische Zusammensetzung	Dampfdichte	Spec. Gew.
75 bis 80°	C = 85,0 ; H = 15,3 „ = 85,2 ; „ = 15,3	3,28	0,6959 bei 21°,5
80 „ 85°	„ = — „ = —	—	0,7035 „ 21°,5
100 „ 105°	„ = 83,3 ; „ = 15,0	3,69	0,7216 „ 20°
105 „ 110°	„ = — „ = —	—	0,7233 „ 20°
120 „ 125°	„ = 83,7 ; „ = 14,9	—	0,7315 „ 21°
125 „ 130°	„ = — „ = —	—	0,7347 „ 21°
140 „ 145°	„ = 85,5 ; „ = 14,9	4,74	0,7449 „ 20°,5.

Die Kohlenwasserstoffe des Steinöls von der Zusammensetzung C_nH_n werden von einer Mischung von Schwefelsäure und Salpetersäure nicht angegriffen, selbst dann nicht, wenn sie mit derselben 3 Wochen lang erhitzt oder in die siedende Mischung getropft werden.

Mit der Pikrinsäure gehen sie Verbindungen in verschiedenen Verhältnissen ein, die schon an der Luft oder über Schwefelsäure den Kohlenwasserstoff wieder abdunsten. Ein zwischen 120 und 120° übergehendes Destillat, welches als ein Gemenge von $C_{16}H_{16}$ und $C_{18}H_{18}$ angesehen werden kann, wurde über Natrium rectificirt und dann längere Zeit mit Pikrinsäure erhitzt; aus der heifs filtrirten Flüssigkeit setzten sich bei langsamem Erkalten körnige, fest an den Wandungen des Glases haftende Massen, und bei einem Versuche später noch seidenglänzende, schwach-gelbliche Blättchen ab.

Von den letzteren verloren 0,6424 Grm. beim Erhitzen auf 130° 0,0794 Grm. = 12,36 pC. Der Gewichtsverlust einer Verbindung von der Formel $4 C_{12}H_3(NO_4)_3O_2 + C_{18}H_{18}$ hätte 12,09 pC. sein müssen. Von der körnig-krystallinischen Masse verloren 0,7726 Grm. bei 130° 0,0,506 Grm.

$= 6,54$ pC. Eine Verbindung von der Formel $8C_{12}H_3(NO_4)_3O_2 + C_{18}H_{18}$ hätte 6,44 pC. verlieren müssen.

Der von diesen Verbindungen abfiltrirte Kohlenwasserstoff wurde mit neuen Mengen Pikrinsäure gekocht und beim Erkalten schieden sich wieder körnig-krystallinische Massen ab, von welchen 0,7133 Grm. bei 130° 0,0388 Grm. = 5,44 pC. verloren; die Verbindung $8C_{12}H_3(NO_4)_3O_2 + C_{16}H_{16}$ verlangt 5,76 pC. Gewichtsverlust.

Die Kohlenwasserstoffe C_nH_n verbinden sich demnach in zwei Verhältnissen mit der Pikrinsäure. Auf ein Molecul des ersteren sind 4 oder 8 Molecule der letzteren in der Verbindung enthalten.

Mit Chlorwasserstoffsäure konnte kein e Verbindung erhalten werden. Mehrere Destillate wurden mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure in zugeschmolzenen Röhren 120 Stunden zuerst im Wasserbade und zuletzt im Chilisalpeterbade erhitzt; in dem wieder abgeschiedenen Kohlenwasserstoff war kein Chlor nachzuweisen, auch hatte sich der Siedepunkt nicht geändert.

Durch *Einwirkung des Chlors* wurden aus dem Steinöl mehrere Verbindungen erhalten, aber keine so rein, dafs sich ihre Formel mit Sicherheit feststellen liefs. Ich glaube jedoch, dafs man bei späteren Versuchen auf diesem Wege am leichtesten zu ganz unzweideutigen Resultaten, die über die wahre Zusammensetzung des Steinöls entscheiden, gelangen wird.

Ich benutzte das zwischen 110 und 115° siedende Destillat, dessen Dampfdichte zur Formel $C_{16}H_{16}$ geführt hatte. In das in einer tubulirten Retorte befindliche Oel leitete ich im zerstreuten Lichte trocknes Chlorgas, das unter Wärmeentwickelung absorbirt wurde; nach mehrtägigem Einleiten wurde alles unter 160° Siedende abdestillirt und nochmals mit Chlor

behandelt. Bei der Destillation der ganzen Masse ging jetzt Alles, bis auf einen kohligen Rückstand, zwischen 150 und 230° über und wurde durch fractionirte Destillation in Producte geschieden, deren Siedepunkt von 10 zu 10° stieg. Sie waren gleich nach der Destillation wasserhell, färbten sich aber in kurzer Zeit, selbst in verschlossenen Gefäfsen, gelb oder bräunlich und liefsen bei jedesmaliger Destillation einen geringen kohligen Rückstand; die gröfste Menge wurde zwischen 160 und 170° und zwischen 170 und 180° erhalten.

Zusammensetzung. — Ich begnüge mich mit der Angabe der aus meinen Analysen berechneten procentischen Zusammensetzung :

Siedepunkt	Kohlenstoff	Wasserstoff	Chlor*	Summe
150 bis 160°	64,16 pC.	10,59 pC.	24,73 pC.	99,48
160 „ 170°	62,29 „	9,55 „	27,98 „	99,82
170 „ 180°	60,89 „	8,62 „	30,79 „	100,30
180 „ 190°	58,46 „	9,00 „	33,68 „	101,14
210 „ 220°	47,98 „	5,44 „	46,58 „	100,00.

Bestimmung des specifischen Gewichtes :

Siedepunkt	Specifisches Gewicht
150 bis 160°	0,899 bei 18°
160 „ 170°	0,936 „ 11°
170 „ 180°	0,964 „ 12°,5
180 „ 190°	0,997 „ 13°
190 „ 200°	1,029 „ 14°
200 „ 210°	1,060 „ 14°,7
210 „ 220°	1,084 „ 15°
220 „ 230°	1,109 „ 15°.

Die Dampfdichte konnte nicht bestimmt werden, weil schon beim Siedepunkt Zersetzung unter Abscheidung von Kohle stattfand; derselbe Umstand verhinderte die Ermittelung der Ausdehnung.

Die Zusammensetzung der zwischen 150 und 200° siedenden Chlorverbindungen stimmt mit der Annahme, dafs sie Gemische der Verbindungen $C_{16}H_{15}Cl$ und $C_{16}H_{16}Cl_2$ sind. Das Destillat 210 bis 220° enthält noch eine höher gechlorte Verbindung.

Die procentische Zusammensetzung ist :

	$C_{16}H_{15}Cl$			$C_{16}H_{16}Cl_2$	
C	96 =	65,5	C	96 =	52,4
H	15 =	10,2	H	16 =	8,7
Cl	35,5 =	24,3	Cl	71 =	38,9
	146,5 =	100,0.		183 =	100,0.

Diese Chlorverbindungen wurden bei anhaltendem Kochen mit weingeistigem Kali zersetzt. Eine zwischen 170 und 180° siedende Chlorverbindung lieferte nach viertägigem Kochen nach Entfernung des Weingeistes bei der Destillation geringe Mengen einer eigenthümlich riechenden Flüssigkeit, die zwischen 120 und 150° siedete, und eine bedeutende Menge Flüssigkeit, deren Siedepunkt zwischen 160 und 170° lag. Bei mehreren übereinstimmenden Analysen wurden 16 pC. Chlor darin gefunden, aufserdem noch jedesmal 5 bis 6 pC. Sauerstoff. Es ist mir nicht möglich, eine wahrscheinliche Formel für die Verbindung, noch eine solche Gleichung für die Zersetzung der gechlorten Kohlenwasserstoffe mit weingeistigem Kali aufzustellen, wefshalb ich meine weiteren Versuche über diese Metamorphose hier nicht anführe.

Natrium wirkt auf die Chlorverbindungen schon in der Kälte ein, doch wird die Reaction durch gelindes Erwärmen sehr beschleunigt. Wegen der grofsen Menge des gebildeten Chlornatriums mufs die Flüssigkeit mehreremal von diesem abdestillirt und mit neuen Mengen des Metalles erhitzt werden; alles Chlor wird erst durch 4- bis 6malige Rectification über blankes Natrium entfernt, denn die letzten Antheile Chlor werden, wie die späteren Analysen zeigen, sehr schwierig fortgenommen.

Das Destillat war eine wasserhelle, zwischen 100 und 130° siedende Flüssigkeit, von öligem Geschmack und eigenthümlichen, stark an Allyl erinnerndem Geruch; bei fractionirter Destillation wurde das Meiste zwischen 110 und 115° und zwischen 115 und 120° erhalten.

Zusammensetzung :

Siedepunkt	Angew. Subst.	CO_2	HO	Procentgehalt an C	u. H
100° bis 110°	0,1930	0,6050	0,236	85,49	13,59
110° „ 115°	0,2675	0,8370	0,3360	85,33	13,95
115° „ 120°	0,2255	0,6960	0,2815	84,16	13,87
„ „ „	0,2490	0,7705	0,3120	84,39	13,91
„ „ „	0,2050	0,6325	0,2625	84,14	14,25
„ „ „	0,1790	0,5555	0,2225	84,64	13,81.

Die vier letzten Analysen gaben im Durchschnitt einen Verlust von 1,7 pC., der in nichts Anderem als Chlor bestehen konnte. In der That lieferten 0,247 Grm. 0,023 Grm. Chlorsilber, entsprechend 1,86 pC. Cl. Da dieses Chlor nur in der ursprünglichen Verbindung, die 60,6 pC. C, 8,9 pC. H und 30,8 pC. Cl enthielt, darin vorkommen konnte, so läfst sich daraus leicht berechnen, wie der reine Kohlenwasserstoff, der mit dieser Chlorverbindung gemischt war, zusammengesetzt ist; man bekommt für denselben 85,73 pC. C und 14,27 pC. H. — Alle Analysen führen mithin zur Formel C_nH_n.

Dampfdichtebestimmung. — Sie konnte wegen Mangel an Substanz nur mit einem Destillat, dem zwischen 110° und 115° siedenden, ausgeführt werden. Das spec. Gewicht des Dampfes wurde zu 3,917 gefunden, das für Caprylen, $C_{16}H_{16}$, berechnete ist 3,87.

Bestimmung des specifischen Gewichts.

Siedepunkt	t°	Bei t° ermitteltes spec. Gew.	Spec. Gew. bei 0°
100° bis 110°	10°	0,7478	0,7579
110° „ 115°	11°,2	0,7530	0,7626
115° „ 120°	11°,7	0,7574	0,7677
120° „ 125°	11°,7	0,7668	0,7764.

Bestimmung der Ausdehnung von 0° bis zum Siedepunkt.

Siedepunkt	Volumen 10° unter dem Siedep.	Volumen beim Siedepunkt
100° bis 110°	1,13143	1,14651
110° „ 115°	1,13617	1,14996
115° „ 120°	1,14030	1,15472
120° „ 125°	1,14165	1,19958.

Das spec. Volum des zwischen 110° und 115° siedenden Destillats, von welchem alleine die Dampfdichte bestimmt ist, berechnet sich zu $\frac{113}{0,7626} \times 1,1499 = 171$. Das für den Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{16}$ berechnete spec. Vol. ist 176.

Es wurde bei diesen Versuchen ausgegangen von dem zwischen 110° und 115° siedenden Kohlenwasserstoff des Steinöls, der nach früheren Versuchen ziemlich reines Caprylen, $C_{16}H_{16}$, war. Bei Behandlung mit Chlor resultirten vorzüglich Gemenge der Verbindungen $C_{16}H_{15}Cl$ und $C_{16}H_{16}Cl_2$, aus welchen mit Natrium das Caprylen regenerirt wurde.

Phosphorsuperchlorid erzeugt aus dem Steinöl dieselben Producte wie Chlor. Ein zwischen 115° und 120° siedendes Destillat (hauptsächlich $C_{16}H_{16}$) wurde nach der Rectification über Natrium mit der doppelten Gewichtsmenge Phosphorsuperchlorid mehrere Tage in einem Kolben mit aufgesetztem langen Glasrohr zum Sieden erhitzt; es blieb ein etwas dickflüssiges, an der Luft rauchendes Oel, das nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen über Chlorcalcium rectificirt wurde. Es ging zwischen 140° und 210° über und die Hauptmenge wurde zwischen 180° und 190° aufgefangen. Eben so wie früher beobachtet wurde, war das frisch bereitete Destillat farblos, färbte sich aber beim Stehen dunkler und erlitt bei jeder Destillation Zersetzung unter Abscheidung von Kohle.

Bei der Analyse des zwischen 180° und 190° siedenden Productes lieferten :

				Procentgehalt an		
		CO_2	HO	C	H	Cl
0,2510 Grm.	=	0,5506	0,2117	58,63	9,18	—
0,2602 „	=	0,5620	0,2196	58,90	9,37	—
0,2370 „	=	0,3086 Grm. Chlorsilber				32,18.

Das mit Chlor erhaltene Product von demselben Siedepunkt hatte 58,46 pC. C, 9,00 pC. H und 33,68 pC. Chlor geliefert.

Ich glaube durch die vorliegende Untersuchung bewiesen zu haben, dafs der Hauptbestandtheil des Steinöls von Kohlenwasserstoffen der Formel C_nH_n ausgemacht wird. Die grofse Schwierigkeit der Arbeit bestand darin, diese Kohlenwasserstoffe und ihre Derivate nur so weit zu trennen, dafs die Analysen und Bestimmungen der physikalischen Eigenschaften Resultate lieferten, die über die richtige Formel keinen Zweifel mehr liefsen. Eine vollständige Trennung konnte ich nicht erreichen, obgleich, wie die Arbeit wohl zeigt, keine Mühe gescheut wurde.

Göttingen, 8. October 1859.

Berechnung des specifischen Gewichts starrer und gasförmiger Substanzen für den flüssigen Zustand;

von *Hugo Schiff.*

Dritte Abhandlung.

Einer ersten Abhandlung über den genannten Gegenstand (diese Annalen CVII, 293), in welcher hauptsächlich die Methode im Allgemeinen besprochen wurde, liefs man (diese Annalen CVIII, 326) eine zweite folgen, welche die Untersuchungsmethode und eine Reihe von Untersuchungen zum Gegenstand hatte. Einige aus letzteren sich ergebende Thatsachen bezüglich der Volumveränderungen bei Lösung von

Salzen, so wie eine Anzahl von Tabellen über das spec. Gewicht von Salzlösungen wurden ebenfalls in diesen Annalen CIX, 325 und CX, 67 mitgetheilt. Auf Grundlage obiger Abhandlungen wurde ferner eine Reihe von Untersuchungen über die s. g. übersättigten Lösungen unternommen, deren Resultate sich in diesen Annalen CXI, 68 abgedruckt finden.

Die in der zweiten Abhandlung für einige wasserfrei krystallisirende Salze mitgetheilten Formeln ergaben zum Theil sehr ungenügende Werthe; hierdurch veranlafst habe ich dieselben nochmals vorgenommen und für einige in der That bessere Zahlen erhalten; es sind diefs die folgenden :

Für Salpeter hatte Formel 16 einen offenbar unrichtigen Werth von 1,833 ergeben. Die neuere Formel :

$$16)\qquad D = 1 + 0{,}005813\ p + 0{,}00003785\ p^2$$

giebt die Zahl 1,959, während für die starre Substanz 2,028 gefunden wurde. Die früher mitgetheilte Tabelle über das spec. Gewicht von Salpeterlösungen erleidet hierdurch keine Veränderung; es zeigt sich nämlich die folgende Uebereinstimmung mit den früher für eine Temperatur von 21° C. gefundenen Werthen :

Nr.	P	D	D_{16}	Diff.
1	24,93	1,1683	1,1684	+ 0,0001
2	16,62	1,1073	1,1071	— 0,0002
3	11,08	1,0695	1,0691	— 0,0004
4	8,31	1,0510	1,0509	— 0,0001
5	5,54	1,0337	1,0334	— 0,0003
6	2,77	1,0170	1,0164	— 0,0006.

Die Formel

$$19)\qquad D = 1 + 0{,}006261\ p + 0{,}00002930\ p^2$$

giebt für Chlorkalium (starr 1,995) den Werth 1,92, während die frühere Formel 1,800 ergeben hatte. Die obige Formel giebt ferner :

Nr.	P	D	D_{19}	Diff.
1	24,75	1,1729	1,1729	± 0,0000
2	16,50	1,1115	1,1113	— 0,0002
3	11,00	1,0730	1,0725	— 0,0005
4	8,25	1,0529	1,0536	+ 0,0007
5	5,50	1,0360	1,0354	— 0,0006
6	2,75	1,0170	1,0174	+ 0,0004.

Für Chlornatrium hatte die frühere Formel 20 den Werth 1,625, eine in der ersten Abhandlung aus Angaben anderer Forscher berechnete Formel die Zahl 2,114 ergeben. Die neuerdings berechnete Formel:

$$20)\qquad D = 1 + 0{,}006716\ p + 0{,}00003609\ p^2$$

giebt das spec. Gewicht der geschmolzenen Substanz zu 2,033 (starr 2,148). Es berechnet sich ferner:

Nr.	P	D	D_{20}	Diff.
1	26,46	1,2021	1,2030	+ 0,0009
2	17,64	1,1299	1,1298	— 0,0001
3	11,76	1,0847	1,0840	— 0,0007
4	8,82	1,0617	1,0620	+ 0,0003
5	5,88	1,0402	1,0407	+ 0,0005
6	2,94	1,0201	1,0201	± 0,0000.

Es folgen hier noch zwei Tabellen, welche nach den früher mitgetheilten Formeln berechnet sind.

Magnesiumsulfat $SMg_2O_4 + 7\ H_2O$.

P	D	p	P	D	p
1	1,0048	0,488	17	1,0842	8,294
2	1,0096	0,975	18	1,0894	8,782
3	1,0144	1,463	19	1,0945	9,270
4	1,0193	1,951	20	1,0997	9,756
5	1,0242	2,439	21	1,1050	10,244
6	1,0290	2,928	22	1,1103	10,732
7	1,0339	3,416	23	1,1156	11,220
8	1,0387	3,904	24	1,1209	11,708
9	1,0437	4,392	25	1,1262	12,196
10	1,0487	4,878	26	1,1316	12,684
11	1,0537	5,366	27	1,1371	13,172
12	1,0587	5,854	28	1,1426	13,660
13	1,0637	6,342	29	1,1481	14,148
14	1,0688	6,830	30	1,1536	14,634
15	1,0739	7,318	31	1,1592	15,122
16	1,0790	7,806	32	1,1648	15,610

P	D	p	P	D	p
33	1,1704	16,098	44	1,2349	21,464
34	1,1760	16,586	45	1,2410	21,952
35	1,1817	17,074	46	1,2472	22,440
36	1,1875	17,562	47	1,2534	22,928
37	1,1933	18,050	48	1,2596	23,416
38	1,1991	18,538	49	1,2659	23,904
39	1,2049	19,026	50	1,2722	24,390
40	1,2108	19,512	51	1,2786	24,878
41	1,2168	20,000	52	1,2850	25,366
42	1,2228	20,488	53	1,2915	25,854
43	1,2288	20,976	54	1,2980	26,341.

Natriumcarbonat $CNa_2O_3 + 10\ H_2O$.

P	D	p	P	D	p
1	1,0038	0,370	26	1,1035	9,635
2	1,0076	0,741	27	1,1076	10,005
3	1,0114	1,112	28	1,1117	10,376
4	1,0153	1,482	29	1,1158	10,746
5	1,0192	1,853	30	1,1200	11,118
6	1,0231	2,223	31	1,1242	11,488
7	1,0270	2,594	32	1,1284	11,859
8	1,0309	2,965	33	1,1326	12,230
9	1,0348	3,335	34	1,1368	12,600
10	1,0388	3,706	35	1,1410	12,971
11	1,0428	4,076	36	1,1452	13,341
12	1,0468	4,447	37	1,1494	13,712
13	1,0508	4,817	38	1,1536	14,082
14	1,0548	5,188	39	1,1578	14,453
15	1,0588	5,558	40	1,1620	14,824
16	1,0628	5,929	41	1,1662	15,195
17	1,0668	6,299	42	1,1704	15,566
18	1,0708	6,670	43	1,1746	15,936
19	1,0748	7,041	44	1,1788	16,307
20	1,0789	7,412	45	1,1830	16,677
21	1,0830	7,782	46	1,1873	17,048
22	1,0871	8,153	47	1,1916	17,418
23	1,0912	8,523	48	1,1959	17,789
24	1,0953	8,894	49	1,2002	18,159
25	1,0994	9,264	50	1,2045	18,530.

Die zum Theil ungenügenden Ergebnisse der früheren Untersuchungen mufsten mich um so eher zur Anstellung weiterer Versuche veranlassen; dieselben wurden auch sogleich im Spätsommer 1858 vorgenommen und bereits im Frühjahr dieses Jahres beendigt. Verschiedene Umstände machen mir deren Mittheilung aber erst jetzt möglich.

Von den Salzen, welche H. Kopp (diese Annalen XCIII, 129) auf ihre Volumveränderung beim Erwärmen und Schmelzen untersuchte, haben wir früher bereits das Natriumphosphat und das Chlorcalcium besprochen. Nach Kopp's Angabe für das Natriumhyposulfit giebt ein Volum starrer Substanz bei 45° C. 1,058 Volum geschmolzenen Salzes, so dafs das spec. Gewicht der geschmolzenen Substanz 1,64 beträgt; für die starre Substanz fand Kopp 1,736 bei 10°, ich 1,734 bei 19° C.

22) *Natriumhyposulfit* $S_2Na_2O_3 + 5\ H_2O$. $t = 19°$.

Zur Prüfung der Genauigkeit der verschiedenen Methoden wurde die Bestimmung der gelösten Salzmenge durch directes Eindampfen, durch Umwandlung in Sulfat, und durch Wägung des sich beim Kochen mit Säuren ausscheidenden Schwefels, vorgenommen. Die Anfangslösung gab folgende Zahlen :

5,925 Grm. Lösung	= 2,147 $S_2Na_2O_3$	= 3,370 Hydrat	= 56,89 pC.
	= 1,930 SNa_2O_4	= 3,371 „	= 56,90 „
6,695 „ „	= 2,422 $S_2Na_2O_3$	= 3,802 „	= 56,79 „
	= 2,179 SNa_2O_4	= 3,805 „	= 56,83 „
9,404 „ „	= 0,688 Schwefel	= 5,332 „	= 56,69 „
13,434 „ „	= 0,983 „	= 7,618 „	= 56,71 „

Analyse der Endlösung :

10,338 Grm. Lösung	= 0,418 $S_2Na_2O_3$	= 0,656 Hydrat	= 6,34 pC.
20,676 „ „	= 0,168 Schwefel	= 1,302 „	= 6,30 „

Wir bemerken, dafs die Umwandlung in Sulfat die höchsten, die Wägung des ausgeschiedenen Schwefels die niedrigsten Zahlen giebt. Letztere Methode ist die förderlichste, weil der Schwefel beim Kochen der Flüssigkeit sich zu einem Klumpen zusammenballt, welcher sich sehr leicht abwaschen und trocknen läfst; dadurch jedoch, dafs mittelst derselben vom Kleineren auf das Gröfsere geschlossen werden mufs, giebt sie am ehesten zu Fehlern Veranlassung. Das Eindampfen der Lösungen wurde auf die Weise bewerk-

stelligt, dafs ein zu $^2/_3$ mit feinem ausgewaschenem Quarzsand (Streusand) gefüllter Platintiegel so mit Flüssigkeit gefüllt wurde, dafs gerade der Sand vollständig durchtränkt war. Man kann dann bei ziemlich hoher Temperatur schnell eindampfen, ohne ein Spritzen befürchten zu müssen.

Zu den Procentgehalten P wurden die spec. Gewichte D gefunden, die Werthe D_{22} nach untenstehender Formel berechnet.

Nr.	P	D	D_{22}	Diff.
1	56,88	1,3434	1,3414	— 0,0020
2	37,92	1,2170	1,2166	— 0,0004
3	25,28	1,1396	1,1396	± 0,0000
4	18,96	1,1030	1,1030	± 0,0000
5	12,64	1,0674	1,0673	— 0,0001
6	6,32	1,0338	1,0331	— 0,0007.

22) $D = 1 + 0{,}005131\ p + 0{,}00001528\ p^2.$

Das spec. Gewicht des geschmolzenen Salzes berechnet sich hiernach zu 1,666.

Die nachfolgende Tabelle ist nach Formel 22 berechnet worden.

P	D	p	P	D	p
1	1,0052	0,637	21	1,1145	13,379
2	1,0105	1,274	22	1,1204	14,016
3	1,0158	1,911	23	1,1263	14,653
4	1,0211	2,584	24	1,1322	15,290
5	1,0264	3,185	25	1,1381	15,927
6	1,0317	3,822	26	1,1440	16,564
7	1,0370	4,459	27	1,1499	17,201
8	1,0423	5,096	28	1,1558	17,838
9	1,0476	5,734	29	1,1617	18,475
10	1,0529	6,371	30	1,1676	19,113
11	1,0584	7,008	31	1,1738	19,750
12	1,0639	7,645	32	1,1800	20,387
13	1,0695	8,282	33	1,1862	21,024
14	1,0751	8,919	34	1,1924	21,661
15	1,0807	9,556	35	1,1986	22,298
16	1,0863	10,193	36	1,2048	22,935
17	1,0919	10,830	37	1,2110	23,572
18	1,0975	11,467	38	1,2172	24,209
19	1,1031	12,105	39	1,2234	24,846
20	1,1087	12,742	40	1,2297	25,484

P	D	p	P	D	p
41	1,2362	26,121	46	1,2690	29,306
42	1,2427	26,758	47	1,2756	29,943
43	1,2492	27,395	48	1,2822	30,580
44	1,2558	28,032	49	1,2888	31,218
45	1,2624	28,669	50	1,2954	31,855.

23) *Weinsäure* $C_4H_6O_6$. t = 15°.

Es wurde aus 20 Grm. krystallisirter Säure und 40,6 Grm. Wasser eine 33procentige Lösung bereitet.

Nr.	P	D	D_{23}	Diff.
1	33	1,1654	1,1654	—
2	22	1,1062	1,1062	—
3	14,66	1,0690	1,0690	—
4	11	1,0511	1,0511	—
5	7,33	1,0337	1,0336	— 0,0001
6	3,67	1,0167	1,0166	— 0,0001.

23) $D = 1 + 0{,}0044637\,p + 0{,}000016529\,p^2$.

Spec. Gewicht flüssig : 1,612.
" " starr : 1,75 Pasteur; 1,764 Schiff.

Die Bestimmung des spec. Gewichts der Säure wurde unter Anwendung einer gesättigten weingeistigen Lösung vorgenommen und bei dieser Gelegenheit das Löslichkeitsverhältnifs bestimmt. Eine bei 15° gesättigte Lösung von krystallisirter Weinsäure in 80procentigem Alkohol enthält 33 pC. Säure und zeigt ein spec. Gewicht von 0,999. — Bei 15° lösen also 100 Theile 80procentigen Weingeistes 49 Th. Weinsäure, oder 1 Th. Weinsäure löst sich in 2,06 Th. 80procentigen Alkohols.

Herr phil. stud. Adolph Ott hat die folgende Tabelle nach obiger Formel berechnet. Auch die weiteren Tabellen über spec. Gewichte von Salzlösungen hat Herr Ott berechnet, ohne dessen Beihülfe es mir nicht möglich gewesen wäre, die Abhandlung in dieser Richtung zu vervollständigen.

P	D	P	D	P	D
1	1,0045	18	1,0857	35	1,1765
2	1,0090	19	1,0908	36	1,1821
3	1,0135	20	1,0959	37	1,1878
4	1,0181	21	1,1010	38	1,1935
5	1,0227	22	1,1062	39	1,1992
6	1,0274	23	1,1114	40	1,2050
7	1,0321	24	1,1166	41	1,2108
8	1,0368	25	1,1219	42	1,2166
9	1,0415	26	1,1272	43	1,2225
10	1,0463	27	1,1325	44	1,2284
11	1,0511	28	1,1379	45	1,2343
12	1,0559	29	1,1433	46	1,2403
13	1,0608	30	1,1488	47	1,2463
14	1,0657	31	1,1543	48	1,2523
15	1,0707	32	1,1598	49	1,2584
16	1,0757	33	1,1653	50	1,2645
17	1,0807	34	1,1709		

24) *Citronensäure* $C_6H_8O_7 + H_2O$. $t = 12^0$.

20,835 Grm. krystallisirter Säure wurden in 37 Grm. Wasser aufgelöst und so eine 36procentige Lösung erhalten.

Nr.	P	D	D_{24}	Diff.
1	36	1,1540	1,1539	— 0,0001
2	24	1,0979	1,0981	+ 0,0002
3	16	1,0634	1,0634	± 0,0000
4	12	1,0470	1,0469	— 0,0001
5	8	1,0306	1,0307	+ 0,0001
6	4	1,0150	1,0151	+ 0,0001.

24) $D = 1 + 0,003721\ p + 0,00001534\ p^2$.

Spec. Gewicht flüssig : 1,525.

" " starr : 1,542 Schiff; 1,617 Richter.

Aus Formel 24 ergiebt sich die nachstehende Tabelle :

P	D	p	P	D	p
1	1,0037	0,914	10	1,0387	9,143
2	1,0075	1,829	11	1,0428	10,057
3	1,0113	2,743	12	1,0469	10,972
4	1,0151	3,657	13	1,0510	11,886
5	1,0190	4,571	14	1,0551	12,800
6	1,0229	5,486	15	1,0593	13,714
7	1,0268	6,400	16	1,0635	14,629
8	1,0307	7,314	17	1,0677	15,543
9	1,0347	8,229	18	1,0719	16,457

P	D	p	P	D	p
19	1,0762	17,372	35	1,1490	32,000
20	1,0805	18,286	36	1,1538	32,915
21	1,0849	19,200	37	1,1586	33,829
22	1,0893	20,115	38	1,1635	34,743
23	1,0937	21,029	39	1,1684	35,658
24	1,0981	21,943	40	1,1733	36,572
25	1,1026	22,857	41	1,1783	37,486
26	1,1071	23,772	42	1,1833	38,401
27	1,1116	24,686	43	1,1883	39,315
28	1,1162	25,600	44	1,1934	40,229
29	1,1208	26,515	45	1,1985	41,143
30	1,1254	27,429	46	1,2036	42,058
31	1,1301	28,343	47	1,2088	42,972
32	1,1348	29,258	48	1,2140	43,886
33	1,1395	30,172	49	1,2192	44,801
34	1,1442	31,086	50	1,2244	45,715.

Zur Bestimmung des specifischen Gewichts der starren Citronensäure wurde Terpentinöl angewandt, da die gesättigte weingeistige Lösung der Säure fast syrupös ist. Die bei 15° gesättigte Lösung in 80 procentigem Alkohol enthält 46,5 pC. krystallisirter Säure; das specifische Gewicht der Lösung ist 1,059. — 100 Theile 80 proc. Weingeist lösen also bei 15° 87 Theile Citronensäure und 1 Theil Säure löst sich in 1,15 Theilen Weingeist.

25) *Phosphorsäure* PH_3O_4. $t = 15^0$.

Die Menge der gelösten Substanz wurde durch Eindampfen mit überschüssigem Bleioxyd ermittelt. Es giebt diese Methode sehr genau übereinstimmende Resultate:

	Grm.		Anhydri		Hydrat		pC.
Anfangslösung	3,355	=	1,315	=	1,812	=	54
Endlösung	2,265	=	0,099	=	0,136	=	6,004.

Nr.	P	D	D_{25}	Diff.
1	54	1,3840	1,3840	—
2	36	1,2338	1,2338	—
3	24	1,1463	1,1464	+0,0001
4	18	1,1065	1,1065	—
5	12	1,0688	1,0688	—
6	6	1,0333	1,0333	—

25) $D = 1 + 0,005378\ p + 0,00002886\ p^2 + 0,00000006\ p^3$.

Hiernach beträgt das für die flüssige Säure berechnete specifische Gewicht 1,886; der Versuch ergiebt es 1,88.

Nachfolgende Tabelle giebt das specifische Gewicht von wässeriger Phosphorsäure verschiedenen Gehalts :

P	D	p	P	D	p
1	1,0054	0,726	31	1,1962	22,506
2	1,0109	1,452	32	1,2036	23,232
3	1,0164	2,178	33	1,2111	23,958
4	1,0220	2,904	34	1,2186	24,684
5	1,0276	3,630	35	1,2262	25,410
6	1,0333	4,356	36	1,2338	26,136
7	1,0390	5,082	37	1,2415	26,862
8	1,0449	5,808	38	1,2493	27,588
9	1,0508	6,534	39	1,2572	28,314
10	1,0567	7,260	40	1,2651	29,040
11	1,0627	7,986	41	1,2731	29,766
12	1,0688	8,712	42	1,2812	30,492
13	1,0749	9,438	43	1,2894	31,218
14	1,0811	10,164	44	1,2976	31,944
15	1,0874	10,890	45	1,3059	32,670
16	1,0937	11,616	46	1,3143	33,496
17	1,1001	12,342	47	1,3227	34,222
18	1,1065	13,068	48	1,3313	34,948
19	1,1130	13,794	49	1,3399	35,674
20	1,1196	14,520	50	1,3486	36,400
21	1,1262	15,246	51	1,3573	37,126
22	1,1329	15,972	52	1,3661	37,852
23	1,1397	16,698	53	1,3750	38,578
24	1,1465	17,424	54	1,3840	39,304
25	1,1534	18,150	55	1,3931	40,030
26	1,1604	18,876	56	1,4022	40,756
27	1,1674	17,602	57	1,4114	41,482
28	1,1745	20,328	58	1,4207	42,208
29	1,1817	21,054	59	1,4301	42,934
30	1,1889	21,780	60	1,4395	43,660.

Die Zahlen dieser Tabelle weichen bedeutend von einigen in Gmelin's Handbuch befindlichen Angaben Dalton's ab.

26) *Arsensäure.* AsH_3O_4. t = 15°.

Mit überschüssigem Bleioxyd eingedampft gaben :

	Grm.	Anhydrid	Hydrat	pC.
Anfangslösung	3,240	1,771	2,172	67,4
Vierte Lösung	2,979	0,542	0,665	22,5.

Nr.	P	D	D_{26}	Diff.
1	67,4	1,7346	1,7345	— 0,0001
2	45,0	1,3973	1,3972	— 0,0001
3	30,0	1,2350	1,2342	— 0,0008
4	22,5	1,1666	1,1666	± 0,0000
5	15,0	1,1052	1,1061	+ 0,0009
6	7,5	1,0495	1,0510	+ 0,0015.

26) $D = 1 + 0,006634\ p + 0,00001964\ p^2 + 0,0000006474\ p^3$,

welche Formel das specifische Gewicht der flüssigen Säure zu 2,507 und dasjenige ihrer Lösungen wie folgt ergiebt :

P	D	p	P	D	p
1	1,0066	0,81	36	1,2945	29,16
2	1,0133	1,62	37	1,3051	29,97
3	1,0201	2,43	38	1,3160	30,78
4	1,0269	3,24	39	1,3270	31,59
5	1,0337	4,05	40	1,3382	32,40
6	1,0406	4,86	41	1,3496	33,21
7	1,0476	5,67	42	1,3612	34,02
8	1,0546	6,48	43	1,3730	34,83
9	1,0618	7,29	44	1,3850	35,64
10	1,0690	8,10	45	1,3973	36,45
11	1,0762	8,91	46	1,4097	37,26
12	1,0835	9,72	47	1,4224	38,07
13	1,0910	10,53	48	1,4352	38,88
14	1,0985	11,34	49	1,4483	39,69
15	1,1061	12,15	50	1,4617	40,50
16	1,1138	12,96	51	1,4753	41,31
17	1,1216	13,77	52	1,4891	42,12
18	1,1295	14,58	53	1,5031	42,93
19	1,1376	15,39	54	1,5174	43,74
20	1,1457	16,20	55	1,5320	44,55
21	1,1540	17,01	56	1,5468	45,36
22	1,1624	17,82	57	1,5618	46,17
23	1,1708	18,63	58	1,5771	46,98
24	1,1794	19,44	59	1,5927	47,79
25	1,1882	20,25	60	1,6086	48,60
26	1,1971	21,06	61	1,6247	49,41
27	1,2062	21,87	62	1,6411	50,22
28	1,2154	22,68	63	1,6578	51,03
29	1,2247	23,49	64	1,6747	51,84
30	1,2342	24,30	65	1,6919	52,65
31	1,2438	25,11	66	1,7095	53,46
32	1,2536	25,92	67	1,7274	54,27
33	1,2636	26,73	68	1,7455	55,08
34	1,2737	27,54	69	1,7639	55,89
35	1,2840	28,35	70	1,7827	56,70.

Wir hatten in einer früheren Abhandlung (diese Ann. CXII, 91) die relative Raumerfüllung analog zusammengesetzter Phosphorsäure- und Arsensäureverbindungen für den starren Zustand verglichen und wir hatten gefunden, dafs das specifische Volum des Arseniats etwa fünf Einheiten mehr beträgt, als dasjenige des entsprechenden Phosphats.

Für *geschmolzene* Phosphorsäure und Arsensäure erhalten wir nun aus dem Vorhergehenden die Werthe :

	P	D	V	
PH_3O_4	98,4	1,886	52,3	Diff. 4,5.
AsH_3O_4	141,0	2,507	56,8	

Versuchen wir es, aus obigen Formeln die specifischen Gewichte und Volume für die Anhydride abzuleiten, wobei zu beachten, dafs beide Berechnungen dann mit entsprechenden Fehlern behaftet sind, so erhalten wir :

	P	D	V	
P_2O_5	142,8	2,455	58,16	Diff. 2 . 5,6.
As_2O_5	230,0	3,316	69,36	

Für starres Arsensäureanhydrid wurde das specifische Gewicht von verschiedenen Forschern zu 3,39 bis 3,73 gefunden.

27) *Natriumarseniat*, s. g. neutrales, $AsNa_2HO_4 + 12 H_2O$. t = 14°.

4,373 Grm. Lösung gaben 0,691 Glührückstand, entsprechend 1,569 Grm. krystallisirten Salzes oder 35,9 pC.

Nr.	P	D	D_{27}	Diff.
1	35,9	1,1722	1,1725	+ 0,0003
2	23,9	1,1102	1,1100	— 0,0002
3	16,0	1,0714	1,0712	— 0,0002
4	12,0	1,0525	1,0525	—
5	8,0	1,0344	1,0344	—
6	4,0	1,0169	1,0169	—

27) $D = 1 + 0{,}00416\,p + 0{,}00001805\,p^2$.

Specifisches Gewicht flüssig 1,596 } (Schmelzpunkt 53°).
" " starr 1,670 }

Wenn die Ausdehnung dieses Salzes beim Schmelzen die gleiche wäre, wie sie von H. Kopp für das entsprechende

Phosphat gefunden wurde, nämlich 1 : 1,056, so würde sich hiernach ein specifisches Gewicht von 1,581 berechnen.

Die folgenden Zahlen sind nach Formel 27) berechnet :

P	D	p	P	D	p
1	1,0042	0,463	21	1,0953	9,715
2	1,0084	0,925	22	1,1002	10,177
3	1,0126	1,388	23	1,1052	10,640
4	1,0168	1,850	24	1,1102	11,102
5	1,0212	2,313	25	1,1153	11,565
6	1,0256	2,776	26	1,1204	12,028
7	1,0300	3,238	27	1,1255	12,490
8	1,0344	3,701	28	1,1306	12,953
9	1,0389	4,163	29	1,1358	13,415
10	1,0434	4,626	30	1,1410	13,878
11	1,0479	5,089	31	1,1463	14,341
12	1,0525	5,551	32	1,1516	14,803
13	1,0571	6,014	33	1,1569	15,266
14	1,0618	6,476	34	1,1623	15,728
15	1,0665	6,939	35	1,1677	16,191
16	1,0712	7,402	36	1,1731	16,654
17	1,0759	7,864	37	1,1786	17,116
18	1,0807	8,327	38	1,1841	17,579
19	1,0855	8,789	39	1,1896	18,041
20	1,0904	9,252	40	1,1952	18,504.

28) *Natriumarseniat*, s. g. basisches, $AsNa_3O_4 + 12H_2O$. t = 17°.

3,014 Grm. Lösung gaben 0,312 Glührückstand, entsprechend 0,636 Grm. oder 21,1 pC. krystallisirten Salzes.

Nr.	P	D	D_{28}	Diff.
1	21,10	1,1186	1,1185	— 0,0001
2	16,88	1,0938	1,0938	—
3	10,55	1,0577	1,0577	—
4	8,44	1,0460	1,0460	—
5	4,22	1,0226	1,0227	+ 0,0001.

28) $D = 1 + 0,005331\ p + 0,00001351\ p^2$.

Specifisches Gewicht flüssig 1,668

" " starr 1,762.

Hier würde unter der Annahme, dafs das Salz beim Schmelzen eine gleiche Volumveränderung erleidet, wie das analog zusammengesetzte und isomorphe Doppelnatrium-

phosphat, das specifische Gewicht der geschmolzenen Substanz sich zu 1,668, also ganz übereinstimmend mit dem nach Formel 28) berechneten Werth, ergeben.

Die folgende Tabelle giebt die specifischen Gewichte der wässerigen Lösungen des Salzes:

P	D	p	P	D	p
1	1,0053	0,491	12	1,0659	5,887
2	1,0107	0,981	13	1,0716	6,378
3	1,0161	1,472	14	1,0773	6,868
4	1,0215	1,962	15	1,0830	7,359
5	1,0270	2,453	16	1,0887	7,849
6	1,0325	2,944	17	1,0945	8,340
7	1,0380	3,434	18	1,1003	8,831
8	1,0435	3,925	19	1,1061	9,321
9	1,0491	4,415	20	1,1120	9,812
10	1,0547	4,906	21	1,1179	10,302
11	1,0603	5,396	22	1,1238	10,793.

29) *Natriumphosphat*, s. g. basisches, $PNa_3O_4 + 12 H_2O$. $t = 15^0$.

2,915 Grm. Lösung gaben 0,277 Grm. Glührückstand = 0,642 krystallisirten Salzes oder 22,03 pC.

Nr.	P	D	D_{29}	Diff.
1	22,03	1,1035	1,1027	— 0,0008
2	17,60	1,0812	1,0807	— 0,0005
3	11,00	1,0495	1,0492	— 0,0003
4	8,80	1,0393	1,0390	— 0,0003
5	4,40	1,0193	1,0191	— 0,0002.

29) $D = 1 + 0{,}004279\ p + 0{,}00001742\ p^2$.

Specifisches Gewicht flüssig 1,602
" " starr 1,618.

Der nach Formel 29) berechnete Werth 1,602 ist wahrscheinlich zu hoch, obzwar die verschiedenen Versuche nur Abweichungen in der vierten Decimale gaben. Unter der gleichen Annahme, wie bei den vorhergehenden zwei Salzen, berechnet sich das specifische Gewicht der geschmolzenen Substanz zu 1,532.

Die folgende Tabelle ist nach Formel 29) berechnet:

P	D	p	P	D	p
1	1,0043	0,432	13	1,0586	5,619
2	1,0086	0,864	14	1,0633	6,051
3	1,0130	1,297	15	1,0681	6,483
4	1,0174	1,729	16	1,0729	6,915
5	1,0218	2,161	17	1,0778	7,347
6	1,0263	2,593	18	1,0827	7,780
7	1,0308	3,025	19	1,0876	8,212
8	1,0353	3,458	20	1,0925	8,644
9	1,0399	3,890	21	1,0975	9,076
10	1,0445	4,322	22	1,1025	9,508
11	1,0492	4,754	23	1,1076	9,941
12	1,0539	5,186	24	1,1127	10,373

Das gewöhnliche Natriumphosphat, welches wir bereits in der zweiten Abhandlung besprochen haben, nebst den unter 27), 28) und 29) abgehandelten Salzen, bieten uns wiederum zwei Paare entsprechender Arseniate und Phosphate dar, deren relative Raumerfüllung im flüssigen Zustand wir vergleichen können.

	P	D	V	
$PNa_2HO_4 + 12H_2O$	358,4	1,450	247,2	Diff. 4,7
$AsNa_2HO_4 + 12H_2O$	402,0	1,596	251,9	
$PNa_3O_4 + 12H_2O$	380,4	1,602	237,4	16,8
" "	"	oder 1,532	248,3	Diff. oder
$AsNa_3O_4 + 12H_2O$	424,0	1,668	254,2	5,9.

Einschliefslich der Nummern 25) und 26) haben wir jetzt drei Paare von Arseniaten und Phosphaten, bei welchen die relativen Raumerfüllungen im flüssigen Zustand fast dieselbe Differenz darbieten, wie im starren, und wenn auch drei Fälle allein nicht geeignet sind, um einen allgemeingültigen Schlufs zu ziehen, so dienen sie doch der Ansicht, dafs die relativen Raumerfüllungen starrer Körper beim Schmelzpunkte vergleichbar seien, nicht zur Stütze.

30) *Kaliummagnesiumsulfat.* $SKMgO_4 + 3H_2O$. $t = 15^0$.

3,350 Grm. Lösung gaben 0,517 Grm. $SKMgO_4$, entsprechend 0,706 Grm. krystallisirten Salzes oder 21,09 pC.

Nr.	P	D	D_{30}	Diff.
1	21,09	1,1467	1,1470	+ 0,0003
2	14,06	1,0954	1,0954	—
3	9,38	1,0620	1,0623	+ 0,0003
4	7,03	1,0464	1,0464	—
5	4,69	1,0303	1,0305	+ 0,0002
6	2,35	1,0150	1,0151	+ 0,0001.

30) $D = 1 + 0,006415\, p + 0,00002632\, p^2$.

Specifisches Gewicht flüssig 1,905
" " starr 1,995.

Wir hatten in der zweiten Abhandlung das specifische Gewicht des geschmolzenen Salzes $SAmFeO_4 + 3\,H_2O$ zu 1,867 gefunden, welchen Werth, als eine Contraction beim Schmelzen anzeigend (starr 1,813), ich als unwahrscheinlich bezeichnete. Das specifische Volum der flüssigen Substanz würde hiernach 105,4 (starr 108,1) betragen. Eine ganz nahe kommende Zahl 105,6 (starr 100,9) berechnet sich nun für das isomorphe und analog zusammengesetzte Salz Nr. 30. Hier findet sich also beim Schmelzpunkte gleiches specifisches Volum. Es mag daran erinnert werden, dafs wir früher (diese Annalen CVII, 64) bei den specifischen Volumen einer Anzahl von Doppelsulfaten aus der Magnesiumgruppe gefunden hatten, dafs entsprechende Kalium- und Ammoniumsalze von einem Mittelwerth von 104 um gleichviel aber im entgegengesetzten Sinne abweichen.

Formel 30) giebt die folgenden Werthe für die wässerigen Lösungen des Salzes :

P	D	p	P	D	p
1	1,0064	0,732	12	1,0808	8,779
2	1,0129	0,463	13	1,0878	9,511
3	1,0195	2,195	14	1,0950	10,242
4	1,0261	2,926	15	1,1021	10,974
5	1,0327	3,658	16	1,1094	11,706
6	1,0394	4,390	17	1,1167	12,437
7	1,0462	5,121	18	1,1240	13,169
8	1,0530	5,853	19	1,1314	13,900
9	1,0599	6,584	20	1,1388	14,632
10	1,0668	7,316	21	1,1463	15,364
11	1,0737	8,048	22	1,1539	16,095.

31) *Kaliumeisencyanür* $FeCy_3K_2 + 1^1/_2 H_2O$. t = 15°.
2,494 Grm. Lösung = 0,415 FeK_2Cy_3 = 0,476 Hydrat = 19,1 pC.

Nr.	P	D	D_{31}	Diff.
1	19,1	1,1211	1,1212	+ 0,0001
2	12,8	1,0786	1,0786	—
3	8,5	1,0512	1,0511	— 0,0001
4	6,4	1,0380	1,0380	—
5	4,25	1,0243	1,0249	+ 0,0006
6	2,12	1,0121	1,0123	+ 0,0002.

31) $D = 1 + 0{,}005733\ p + 0{,}0000321\ p^2$.

Für die starre Substanz wurde das spec. Gewicht 1,833 Thomson; 1,860 Schiff gefunden, während sich nach obiger Formel für das geschmolzene Salz der Werth 1,894 und für die Lösungen des Salzes die folgende Tabelle ergiebt.

P	D	p	P	D	p
1	1,0058	0,872	11	1,0669	9,592
2	1,0116	1,744	12	1,0734	10,464
3	1,0175	2,616	13	1,0800	11,336
4	1,0234	3,488	14	1,0866	12,208
5	1,0295	4,360	15	1,0932	13,080
6	1,0356	5,232	16	1,0999	13,952
7	1,0417	6,104	17	1,1067	14,824
8	1,0479	6,976	18	1,1136	15,696
9	1,0542	7,848	19	1,1205	16,568
10	1,0605	8,720	20	1,1275	17,440

32) *Kaliumeisencyanid* $K_3fe_3Cy_6$. t = 13°.
3,474 Grm. Lösung gaben 0,954 Grm. oder 27,5 pC. Salz.

Nr.	P	D	D_{32}	Diff.
1	27,5	1,1630	1,1630	—
2	18,33	1,1026	1,1033	+ 0,0007
3	12,2	1,0668	1,0668	—
4	9,2	1,0492	1,0492	—
5	6,1	1,0320	1,0320	—
6	3,06	1,0158	1,0158	—

32) $D = 1 + 0{,}005069\ p + 0{,}00003123\ p^2$.

Spec. Gew. flüssig : 1,819.
„ „ starr : 1,800 Schabus; 1,845 Wallace; 1,849 Schiff.

Nachstehende Zahlen ergeben sich aus obiger Formel :

P	D	P	D	P	D
1	1,0051	11	1,0595	21	1,1202
2	1,0103	12	1,0653	22	1,1266
3	1,0155	13	1,0712	23	1,1331
4	1,0208	14	1,0771	24	1,1396
5	1,0261	15	1,0831	25	1,1462
6	1,0315	16	1,0891	26	1,1529
7	1,0370	17	1,0952	27	1,1596
8	1,0426	18	1,1014	28	1,1664
9	1,0482	19	1,1076	29	1,1732
10	1,0538	20	1,1139	30	1,1802

Die in dieser Abhandlung enthaltenen Tabellen habe ich in Fig. 1 auf Tafel I graphisch zu verzeichnen gesucht; aufserdem habe ich noch einige aus früheren Versuchen herstammende Reihen, welche in der der zweiten Abhandlung beigegebenen Tabelle nicht enthalten waren, darin aufgenommen.

Von den in der vorliegenden Abhandlung für den flüssigen Zustand berechneten spec. Gewichten können wir nur zwei mit den durch den Versuch gefundenen Werthen vergleichen, die ich im Folgenden mit einigen früher mitgetheilten Zahlen zusammenstelle.

	berechnet	gefunden
$S_2Na_2O_3 + 5\ H_2O$	1,666	1,64 Kopp.
PH_3O_4	1,886	1,88.
$CaCl + 3\ H_2O$	1,490	1,442-1,462 Kopp.
$PNa_2HO_4 + 12\ H_2O$	1,450	1,444 nach Kopp.
NH_3	0,779	0,76 Faraday; 0,63 Andréeff.
SO_2	1,498	1,491 Pierre; 1,42 Faraday; 1,45 Bussy; 1,461 bei — 10° Andréeff.

Für eine gröfsere Anzahl der übrigen Verbindungen lassen die verschiedenen Beziehungen, auf welche ich hingewiesen habe, es wahrscheinlich finden, dafs sie wenigstens der Wahrheit sehr nahe kommen, während für eine kleinere Anzahl sich unwahrscheinliche Werthe ergeben.

Untersuchungen aus dem academischen Laboratorium in Marburg.

VIII. Ueber eine neue Klasse organischer Verbindungen, welche Wasserstoff durch Stickstoff vertreten enthalten;

von *P. Griefs.*

Erste Abhandlung.

Die Methoden, nach denen sich mit gröfster Leichtigkeit Chlor, Brom u. s. w. für den Wasserstoff substituiren lassen, müssen natürlich ohne Erfolg bleiben, sobald es sich darum handelt, solche Elemente oder Atomgruppen, welche im freien Zustande mit wenig Verwandtschaft begabt sind, für andere Elemente in organische Verbindungen einzuführen. Man ist in solchen Fällen in der Regel gezwungen, derartige Körper in Verbindung mit einem Elemente anzuwenden, das zu demjenigen, welches substituirt werden soll, eine grofse Verwandtschaft hat, und welches im Moment, wo es sich mit diesem vereinigt, in der ursprünglichen Verbindung gleichsam einen Platz frei macht, welcher sogleich von dem einzuführenden Körper in Besitz genommen wird.

Wie grofser Anwendung diese Methode der Substitution fähig ist, davon giebt die fast unübersehbare Anzahl von Verbindungen, welche wir ihr verdanken, das glänzendste Zeugnifs, und die in der neuesten Zeit bewerkstelligte Einführung der Aetherradicale für Sauerstoff in der Kohlensäure bildet einen neuen Abschnitt in der Geschichte derselben.

Diese Entdeckung der directen Bildung fetter Säuren aus Kohlensäure berechtigt zu der Erwartung, dafs es bei noch gröfserer Verallgemeinerung jener Methoden gelingen werde, auch die complicirteren Körpergruppen, welche wir als Bestandtheile des Thier- und Pflanzenkörpers kennen, aus den einfachen Elementen künstlich aufzubauen und noch manche andere Verbindungen zu erzeugen, die durch ihre Bildungsweise und chemisches Verhalten für die Lösung mancher theoretischer Fragen voraussichtlich nicht ohne Wichtigkeit bleiben dürften.

Eine solche Klasse von Verbindungen glaube ich durch Vertretung des Wasserstoffs durch Stickstoff unter den Producten der Einwirkung der salpetrigen Säure auf einige Amidoverbindungen entdeckt zu haben. Ehe ich zur näheren Beschreibung derselben übergehe, möge hier eine kurze Besprechung der Reactionen Platz finden, welche man bis jetzt bei Einwirkung der salpetrigen Säure auf Amidverbindungen beobachtet hat.

Bekanntlich war es Piria*), welcher zuerst das Asparagin durch salpetrige Säure in Aepfelsäure überführte. Seit dieser Zeit ist die salpetrige Säure ein allgemeines Reagens auf die Amidverbindungen geworden, dessen Anwendung besonders Strecker zu sehr interessanten Ergebnissen geführt hat. Der Procefs, welcher sich hier vollzieht, läfst sich allgemein folgendermafsen darstellen :

$$R'H_2N + NO_3 = R'HO_2 + HO + N_2$$

$$R''H_4N_2 + 2\,NO_3 = R''H_2O_4 + 2\,HO + N_4.$$

Bedeuten hier R', R'' Atomgruppen, mit welchen H_2N, H_4N_2 ohne Rücksicht auf die rationelle Constitution verbunden gedacht werden kann, so ist der Procefs einfach so, dafs für jeden Werth H_2N der Werth HO_2 unter Entbindung von

---

*) Im Auszuge : diese Annalen LXVIII, 343 ff.

Stickstoff und Wasser eintritt. So verwandelt sich das Anilin in Phenylsäure, die Amidobenzoësäure in Oxybenzoësäure, das Asparagin in Aepfelsäure u. s. w.

Anilin — Phenylsäure

$$\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N + NO_3 = C_{12}H_6O_2 + HO + 2\,N.$$

Amidobenzoësäure — Oxybenzoësäure

$$HO\,.\,C_{14}\left(\begin{matrix}H_4\\H_2N\end{matrix}\right)O_3 + NO_3 = HO\,.\,C_{14}\left(\begin{matrix}H_4\\HO_2\end{matrix}\right)O_3 + HO + 2\,N.$$

Asparagin — Aepfelsäure

$$\left.\begin{matrix}C_8H_4O_6\\H_4\end{matrix}\right\}N_2 + 2\,NO_3 = 2\,HO\,.\,C_8H_4O_8 + 2\,HO + 4\,N.$$

Nach Matthiessen*) ist dieser Procefs nicht ganz so wie eben angedeutet. Er theilt sich nach ihm in zwei bestimmt verschiedene Phasen, welche sich am besten durch ein concretes Beispiel veranschaulichen lassen.

$$\text{I.}\quad \left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N + NO_3 + 2\,HO = C_{12}H_6O_2 + H_3N + NO_3.$$

$$\text{II.}\quad H_3N + NO_3 = 3\,HO + 2\,N.$$

Das erste Stadium der von der salpetrigen Säure eingeleiteten Zersetzung besteht, wie die erste Gleichung zeigt, blofs in einer Umsetzung der Bestandtheile der Amidverbindung mit zwei Atomen Wasser, und es ist Matthiessen gelungen, die nämliche Reaction durch Salpetersäure, Kali und durch Braunstein und Schwefelsäure hervorzubringen. Erst im zweiten Stadium zerlegt sich das gebildete Ammoniak mit der salpetrigen Säure in Wasser und Stickstoff.

Es sind bis jetzt nur wenig Fälle bekannt, in denen die Producte der Zersetzung sich anders gestalten, wie eben angeführt. So verwandelt sich nach Alfred Noble**) das Benzidin, wenn man es im Dampfe der salpetrigen Säure schwach erhitzt, in Azobenzol, folgender Gleichung gemäfs :

---

*) Diese Annalen CVIII, 212.

**) Diese Annalen XCVIII, 255.

$$C_{12}H_6N + NO_3 = C_{12}H_5N + NO_2 + HO.$$

Ferner hat Debus *) das sulphocarbaminsaure Aethyloxyd (Xanthogenamid), indem er es in wässeriger Lösung mit NO_3 behandelte, in oxysulphocyansaures Aethyloxyd übergeführt :

$$C_4H_5O . C_2(NH_2)S_2O + NO_3 = C_4H_5O . C_2NSO + 2HO + S + NO(?).$$

Auch das Kreatin erleidet nach Dessaignes **) eine abnorme Zersetzung, indem es in eine Base von der Zusammensetzung C_6H_5N umgewandelt wird.

Schliefslich will ich noch eine auffallende Thatsache erwähnen, welche R. Ganahl ***) bei der Einwirkung der salpetrigen Säure auf salpetersaures Naphtalidin beobachtet hat. Er erhielt hier eine Säure, deren Zusammensetzung er vorläufig durch die Formel $C_{18}H_6N_2O_8$ ausdrückt. Die Bildung derselben läfst sich, im Falle diese Formel die richtige ist, durch folgende Gleichung ausdrücken :

$$C_{20}H_9N + 5\,NO_3 = C_{18}H_6N_2O_8 + 4\,N + C_2O_4 + 3\,HO.$$

Es ist dieses, so viel mir bekannt, der einzige Fall, wo durch den in Rede stehenden Procefs die ursprüngliche Verbindung in eine stickstoffreichere umgewandelt ist.

Bei fast allen erwähnten Beispielen leitete man entweder die salpetrige Säure in die wässerige Lösung der zu zersetzenden Substanz, oder man löste letztere in verdünnter Salpetersäure und liefs auf diese Lösung Stickoxydgas einwirken. Ganz gewifs hat man Alkohol und Aether aus dem Grunde vermieden, weil man annahm, dafs sich hierbei die salpetrige Säure auf das Lösungsmittel selbst werfen würde.

---

*) Diese Annalen LXXXII, 253.

**) Compt. rend. XXXVIII, 839 (diese Annalen XCII, 410).

***) Diese Annalen XCIX, 240.

Letzterer Umstand namentlich mag dazu beigetragen haben, dafs die unten zu beschreibenden Körper bis jetzt unentdeckt blieben, indem die Bildung einer grofsen Anzahl derselben die möglichste Ausschliefsung von Wasser erheischt, weil dieses in vielen Fällen zersetzend auf die entstehende Verbindung einwirkt. Gleichwohl lassen sich auch einige derselben in wässeriger, ja sogar salpetersaurer Lösung erhalten; in beinahe allen Fällen jedoch wird es die zweckmäfsigste Methode bleiben, die Bildung der neuen Körper, je nach den Umständen, in alkoholischer oder ätherischer Lösung vorzunehmen.

Einwirkung der salpetrigen Säure auf eine alkoholische Lösung von Pikraminsäure (Amidinitrophenylsäure)

$$= HO \,.\, C_{12}\left(\begin{matrix} H_2 \\ 2\,NO_4 \\ H_2N \end{matrix}\right)O.$$

Diazodinitrophenol. — Die zuerst von Wöhler beobachtete und von ihm Hämatinsalpetersäure genannte Verbindung wurde später von Girard durch Reduction der Trinitrophenylsäure mit Schwefelwasserstoff in reinem Zustande dargestellt. Sie bildet so in der Regel ziemlich grofse dunkelrubinrothe Nadeln oder Blättchen, welche sich ziemlich leicht in starkem Alkohol lösen. Nimmt man eine solche Lösung *reiner* Säure, welche ungefähr 50^0 C. warm ist, und leitet in dieselbe einen raschen Strom salpetriger Säure, entwickelt aus Salpetersäure und arseniger Säure, so bemerkt man zunächst, indem sich die Temperatur der Lösung erhöht, eine gelbe Färbung der ursprünglich röthlichen Flüssigkeit. Dabei wird die salpetrige Säure vollständig verschluckt und es entwickelt sich kaum etwas Gas. Hat man das Einleiten einige Zeit fortgesetzt, so bemerkt man die Ausscheidung

einzelner gelber Blättchen, welche sich rasch vermehren und als glänzende Krystallmasse zu Boden setzen. Vermehrt sich letztere nicht mehr, so ist der Procefs beendet. Werden nun die Krystalle, welche einen neuen Körper darstellen, von der Mutterlauge getrennt und einigemal aus kochendem Alkohol umkrystallisirt, so sind sie rein zur Analyse. Eine weniger bequeme Methode, das Diazodinitrophenol darzustellen, besteht darin, dafs man die Pikraminsäure in Salpetersäure löst und in dieselbe einen Strom von Stickoxydgas leitet. Bei nachherigem Concentriren der Lösung erhält man auf Zusatz von Wasser einen gelben Niederschlag, welchen man vollständig durch Umkrystallisiren aus Alkohol reinigt. Die Verbrennungen wurden mit Kupferoxyd, welchem eine mehrere Zoll lange Lage frisch reducirter Kupferdrehspähne vorgelegt war, ausgeführt. Zu den Stickstoffbestimmungen habe ich Bunsen's Methode gewählt. Die Substanz wurde im Wasserbade getrocknet.

I. 0,431 Grm. gaben 0,545 C_2O_4 und 0,045 HO.

II. 0,246 Grm. gaben 0,316 C_2O_4 und 0,030 HO.

III. 0,391 Grm. gaben 0,49 C_2O_4 und 0,044 HO.

IV. 0,2557 Grm. gaben 0,3203 C_2O_4 und 0,030 HO.

V. Stickstoffbestimmung :

	Beobachtetes Vol.	Temp.	Barometerstand	Höhe der Quecksilbersäule über der Wanne	Corrigirtes Volumen bei 0^0 u. 1000^{mm} Druck
Anfängliches Volumen (Gas feucht)	190,7	20,5	758,8	258,1	85,6
Nach Absorption der C_2O_4 (Gas trocken)	63,5	21,6	755,0	385,4	21,7

Also das Verhältnifs des N : C_2O_4 = 21,7 : 63,9 = 1 : 2,94.

VI. Anfängliches Volumen bei 0^0 und 1000^{mm} Druck 101,1.
Nach Absorption der C_2O_4 . . . . 25,4.

Hieraus ergiebt sich das Verhältnifs des N : C_2O_4 = 25,4 : 75,7 = 1 : 2,98.

Aus diesen Daten berechnet sich folgender Procentgehalt :

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	Mittel
C	34,47	34,36	34,09	34,22	—	—	34,27
H	1,16	1,35	1,24	1,32	—	—	1,27
N	—	—	—	—	27,30	26,90	27,10.

Die gefundenen Zahlen entsprechen der Formel :

$$C_{12}H_2N_4O_{10}.$$

	Berechnet		Gefunden
C_{12}	72	34,28	34,27
H_2	2	0,95	1,27
N_4	56	26,67	27,10
O_{10}	80	38,10	—
	210	100,00.	

Die Bildung dieses neuen Körpers geschieht nach folgender Gleichung :

$$\underbrace{HO\,.\,C_{12}\left\{\begin{matrix}H_2\\(NO_4)_2\\H_2N\end{matrix}\right\}O}_{\text{Amidinitrophenylsäure}} + NO_3 = \underbrace{HO\,.\,C_{12}\left\{\begin{matrix}H\\(NO_4)_2\\N_2\end{matrix}\right\}O}_{\text{Diazodinitrophenol.}} + 3\,HO$$

In Rücksicht darauf, dafs derselbe vollständig den Typus des Phenols bewahrt und namentlich wegen der eigenthümlichen Form, in welcher die Hälfte des N in ihm enthalten ist, gebe ich demselben in Ermangelung eines bessern den Namen *Diazodinitrophenol.*

Das Diazodinitrophenol krystallisirt in messing- bis goldgelben Blättchen von grofser Schönheit, ist schwer in Alkohol und wenig in Aether löslich. Es hat einen schwach bitteren Geschmack und verpufft in höherer Temperatur mit heftiger Explosion. Es ist ohne Reaction auf Lackmus und Curcuma.

Gewöhnliche Salpetersäure, Schwefelsäure und Salzsäure nehmen das Diazodinitrophenol unverändert auf; überhaupt zeigt dasselbe eine grofse Beständigkeit den Säuren gegenüber. Es kann Tage lang mit rauchender Salpetersäure gekocht werden, ohne die geringste Veränderung zu erleiden, und selbst rauchende Schwefelsäure zerstört es erst in höherer Temperatur. Trockenes Chlorgas, über dasselbe geleitet, bewirkt keine Veränderung. Wird das Diazodinitrophenol längere Zeit mit Wasser, in welchem es nur wenig löslich ist, gekocht, so tritt Zersetzung ein. Neben ein wenig eines harzigen Körpers erhält man ein rothbraunes Pulver, welches sich in Alkohol und Aether löst, jedoch nicht in Krystallen erhalten werden konnte. In Alkalien löst sich dieses mit braunrother Farbe. Diese Lösungen waren ebenfalls nicht zum Krystallisiren zu bringen.

Eine sehr bemerkenswerthe Umwandlung erfährt das Diazodinitrophenol durch ätzende und kohlensaure Alkalien. Löst man es in Alkohol und versetzt diese Lösung mit kohlensaurem Kali, so findet namentlich beim gelinden Erwärmen unter Gasentwickelung Zersetzung statt, wobei sich die anfänglich gelbe Lösung roth färbt. Wird nach Aufhören der Gasentwickelung der Alkohol abdestillirt, so erhält man beim Abkühlen des Rückstandes braunrothe nadelförmige Krystalle eines Kalisalzes. Werden diese einigemal umkrystallisirt und ihre wässerige Lösung mit verdünnter Salpetersäure zersetzt, so fallen hellgelbe Blättchen nieder, die sich leicht in Alkohol lösen, auf dem Platinblech bei gelindem Erhitzen schmelzen und zuletzt bei gesteigerter Temperatur verpuffen. Mit den Basen bildet diese Säure meistens schön krystallisirende Salze. Diese Eigenschaften und nachfolgende Analyse stellen ihre Identität mit Dinitrophenylsäure: $HO \cdot C_{12}\left\{\begin{matrix} H_3 \\ (NO_4)_2 \end{matrix}\right\}O$ aufser Zweifel.

0,2886 Grm. bei 100° getrocknet gaben 0,4098 C_2O_4 und 0,0607 HO.

	Berechnet		Gefunden
C_{12}	72	39,13	38,72
H_4	4	2,17	2,33
N_2	28	15,22	—
O_{10}	80	43,48	—
	184	100,00.	

Das Silbersalz, welches ich durch Zersetzung des Kalisalzes mit salpetersaurem Silber in gelben nadelförmigen Krystallen erhielt, gab bei 100° getrocknet folgende Zahlen :

I. 0,0386 Grm. gaben 0,345 C_2O_4 und 0,042 HO.

II. 0,4164 „ „ 0,2035 AgCl.

	Berechnet		Gefunden
C_{12}	72	24,74	24,36
H_3	3	1,03	1,21
N_2	28	9,62	—
O_{10}	80	27,49	—
Ag	108	37,12	36,77
	291	100,00.	

Das bei der Zersetzung des Diazodinitrophenols mit kohlensaurem Kali auftretende Gas erwiesen sich bei der gasometrischen Analyse als reines Stickgas. Nimmt man an, dafs die Bildung der Dinitrophenylsäure sich nach folgender Gleichung vollzieht :

$$\underbrace{HO.C_{12}\left\{\begin{matrix}H\\(NO_4)_2\\N_2\end{matrix}\right\}O}_{\text{Diazodinitrophenol}} + 2HO = \underbrace{HO.C_{12}\left\{\begin{matrix}H_3\\(NO_4)_2\end{matrix}\right\}O}_{\text{Dinitrophenylsäure,}} + 2N + 2O$$

so müfste entweder ein Gemenge von Stickstoff und Sauerstoff oder Stickoxydulgas frei werden. Ich glaube jedoch annehmen zu dürfen, dafs der freiwerdende Sauerstoff verbraucht wird, um einen Theil Alkohol zu Aldehyd zu oxydiren. Nimmt man die Zersetzung in wässeriger Lösung vor, so veranlafst

der freiwerdende Sauerstoff die Bildung eines andern Zersetzungsproductes, welches möglicherweise Oxydinitrophenylsäure ist. Ich habe in einem mit Kohlensäure von Luft leer gemachten Apparate die Menge des bei obiger Zersetzung freiwerdenden N bestimmt. Es gaben hierbei 0,237 Grm. 26,6 CC. N von 0^0 und 760^{mm} Druck, welche 0,0334 Grm. wiegen = 14,1 pC. der angewandten Substanz. Nach obiger Zersetzungsformel sollten 13,3 pC. frei werden.

Bei obiger Darstellung des Diazodinitrophenols wurde die Pikraminsäure in Alkohol gelöst und in diese Lösung salpetrige Säure geleitet. Verfährt man aber umgekehrt, und sättigt man zuvor den Alkohol mit salpetriger Säure, oder nimmt man die Mutterlauge, aus welcher bei der Darstellung des Diazodinitrophenols das letztere niederfiel, und trägt man in dieselbe, nachdem man etwas erwärmt hat, die Pikraminsäure ein, so wird letztere unter reichlicher Gasentwickelung gelöst, ohne dafs sich Diazodinitrophenol abscheidet. Trägt man nur so lange ein, als sich Gasentwickelung zeigt, destillirt dann den Alkohol ab und versetzt den Rückstand mit Wasser, so erhält man eine reichliche Ausscheidung von Krystallen, welche bei weiterer Reinigung alle Eigenschaften der Dinitrophenylsäure zeigen. Die Analyse derselben gab folgende Zahlen :

I. 0,221 Grm. Substanz gaben bei 100^0 getrocknet 0,3108 C_2O_4 und 0,0468 HO.

II. 0,2475 Grm. gaben 0,3545 C_2O_4 und 0,0538 HO.

Die Formel $HO . C_{12}\left\{\begin{matrix} H_3 \\ (NO_4)_2 \end{matrix}\right\}O$ verlangt :

		Gefunden I.	Gefunden II.
C	39,13	38,93	39,06
H	2,17	2,36	2,41.

Es ist diese Darstellung wegen der Käuflichkeit der Pikrinsäure unbedingt die bequemste Methode, um sich die

Dinitrophenylsäure mit Leichtigkeit in grofser Menge und von vollkommener Reinheit zu bereiten.

Dieselbe Säure erhält man auch, wenn man wie bei der Darstellung des Diazodinitrophenols verfährt, aber *unreine* Pikraminsäure anwendet. Während nämlich die Darstellung des Diazodinitrophenols bei Anwendung absolut reiner Pikraminsäure stets gelingt, so erhält man doch keine Spur davon, wenn man unreine Pikraminsäure anwendet. Neben einer kleinen Menge eines braunen Körpers, welcher sich aus der alkoholischen Lösung ausscheidet, gewinnt man vielmehr nur Dinitrophenylsäure, welche in Alkohol gelöst bleibt. Spuren von Dinitrophenylsäure findet man übrigens bei jeder Darstellung des Diazodinitrophenols.

Diazonitrophenol. — Diese Verbindung entsteht durch die Einwirkung der salpetrigen Säure auf die von Laurent und Gerhardt durch Reduction der Dinitrophenylsäure mit Schwefelwasserstoff gewonnenen, und von ihnen Diphenaminsäure genannten Verbindung. Diese Chemiker fanden sich durch die Analyse des Silbersalzes dieser Säure veranlafst, dieselbe als zweibasisch anzunehmen, und gaben ihr defshalb ein doppelt so hohes Atomgewicht, als wie man gemäfs der Entstehung der Säure aus Dinitrophenylsäure hätte erwarten sollen. Einige Chemiker betrachten defshalb die Säure noch als einbasisch und nennen sie Aminitrophenylsäure, nach der Formel : $HO . C_{12} \left(\begin{matrix} H_3 \\ NO_4 \\ H_2N \end{matrix} \right) O$ zusammengesetzt, während Laurent und Gerhardt ihr die Formel : $2HO . C_{24} \left\{ \begin{matrix} H_6 \\ (NO_4)_2 \\ (H_2N)_2 \end{matrix} \right\} O_2$ gaben. Ich habe angenommen, dafs die unten zu beschreibende Verbindung sich von der einbasischen Säure ableitet, und ihr defshalb den Namen Diazonitrophenol gegeben.

Um letztere Verbindung darzustellen, verfährt man etwas abweichend von der Darstellung des Diazodinitrophenols, indem man die Amidosäure nicht in alkoholischer, sondern in ätherischer Lösung mit salpetriger Säure zersetzt. Letzteres Verfahren mufste defshalb eingeschlagen werden, weil bei der leichten Löslichkeit des Diazonitrophenols in Alkohol dieses während seiner Bildung nicht ausfällt, und durch Concentriren der Lösung es kaum möglich ist, dasselbe unzersetzt zu erhalten. Diesen Mifsständen ist man überhoben durch Anwendung einer ätherischen Lösung der Aminitrophenylsäure, aus welcher nach kurzem Einleiten der salpetrigen Säure das Diazonitrophenol fast vollständig ausfällt, ohne dafs die geringste Entwicklung von Stickgas stattfindet. Wird das so erhaltene Product einigemal mit Aether gewaschen, so ist es schon zur Analyse rein; doch habe ich die analysirte Verbindung noch einmal aus Alkohol umkrystallisirt und dann über Schwefelsäure getrocknet:

I. 0,3642 Grm. gaben 0,5819 C_2O_4 und 0,069 HO.
II. 0,2377 „ „ 0,3787 C_2O_4 „ 0,046 HO.
III. Stickstoffbestimmung nach Bunsen's Methode:

	Beobachtetes Vol.	Temp.	Barometerstand	Höhe der Quecksilbersäule über der Wanne	Corrigirtes Vol. bei 0° u. 1000mm Druck
Anfängliches Vol. (Gas feucht)	187,9	5,1	738,9	240	90,74
Nach Absorption der C_2O_4 (Gas trocken)	50,3	3,9	749,3	378,6	18,58

Hieraus ergiebt sich das Verhältnifs des N : C_2O_4 = $\frac{18,58}{72,16}$ = 1 : 3,9.

Aus obigen Zahlen berechnet sich folgender Procentgehalt, welcher mit der Formel :

$$C_{12}H_3N_3O_6 = HO \,.\, C_{12}\left\{\begin{matrix} H_2 \\ (NO_4) \\ N_2 \end{matrix}\right\}O$$

genügend übereinstimmt *).

Berechnet			Gefunden I.	II.	III.
C_{12}	72	43,64	43,53	43,45	—
H_3	3	1,82	2,10	1,91	—
N_3	42	25,45	—	—	26,23
O_6	48	—	—	—	—
	165	100,00.			

Das Diazonitrophenol fällt bei der Darstellung aus der ätherischen Lösung als bräunlich-gelbe körnige Masse nieder. Beim Umkrystallisiren aus Alkohol, in welchem es leicht löslich ist, erhält man es nach Verdunstung desselben in der nämlichen Form. In heifsem Wasser ist es sehr schwer löslich und nicht ganz ohne Zersetzung, indem ein Theil sich dabei in ein amorphes rothes Pulver umwandelt. Beim Erkalten der filtrirten Lösung scheidet sich der gröfste Theil desselben in kleinen gelben Krystallen aus, welche unter dem Mikroscop als dicke Säulen erscheinen. Diese Krystalle haben einen süfslich-bittern Geschmack und geben beim Zerreiben ein hellgelbes Pulver, welches, dem Lichte ausgesetzt, nach kurzer Zeit eine hochrothe Farbe annimmt. Das Diazonitrophenol zeigt keine Farbenveränderung der Pflanzenpapiere, und verhält sich in dieser Beziehung eben so indifferent, wie

*) Ich habe in einer vorläufigen Notiz über diese Körper (diese Annalen CVI, 123) angenommen, dafs das Diazonitrophenol nach der Formel $C_{12}H_3N_3O_6 + HO$ zusammengesetzt sei. Diese Annahme verdanke ich zwei Verbrennungen, welche ich mit einer Substanz ausführte, die sich später als nicht vollkommen rein erwies.

das Diazodinitrophenol und das später zu beschreibende Diazonitrochlorphenol. Die trockene Verbindung darf nicht bis 100° erhitzt werden, da sie sich bei dieser Temperatur unter heftiger Explosion zersetzt und dann eine zerstörende Wirkung ausübt, welche sich nur mit der des Knallquecksilbers vergleichen läfst.

Von Aether wird das Diazonitrophenol nur in geringer Menge aufgenommen, dagegen wird es von kalter Salzsäure und Schwefelsäure leicht ohne Zersetzung gelöst; auf Zusatz von Wasser scheidet es sich als rother flockiger Niederschlag wieder aus. Mit kochender rauchender Salpetersäure behandelt erzeugt es einen Körper, welcher auf Zusatz von Wasser in schönen gelben Flocken niederfällt.

Wird die alkoholische Lösung des Diazonitrophenols mit kohlensaurem Kali versetzt und gelinde erwärmt, so erfolgt eine der beim Diazodinitrophenol beschriebenen ganz analoge Zersetzung unter Entbindung von Stickgas. Wird der beim Verdampfen des Alkohols bleibende Rückstand in wässeriger Lösung mit Säuren versetzt, so erhält man einen braunrothen amorphen Niederschlag, welcher jedoch weder das von Hofmann entdeckte Nitrophenol, noch die kürzlich von Fritsche beschriebene Isonitrophensäure ist, deren Bildung man hätte erwarten sollen, im Falle die Umsetzung sich nach folgender Formel vollzieht:

$$HO.C_{12}\left(\begin{matrix}H_2\\(NO_4)\\N_2\end{matrix}\right)O + 2HO = HO.C_{12}\left(\begin{matrix}H_4\\NO_4\end{matrix}\right)O + N_2 + O_2.$$

Möglicherweise ist es eine Säure von der Formel $2HO.C_{24}\left(\begin{matrix}H_8\\(NO_4)_2\end{matrix}\right)O_2$; das oben beschriebene Diazonitrophenol wäre dann nach der Formel: $2HO.C_{24}\left(\begin{matrix}H_4\\(NO_4)_2\\N_4\end{matrix}\right)O_2$ zusammengesetzt.

Diazonitrochlorphenol: $C_{12}H_2ClN_3O_6 = HO.C_{12}\left(\begin{matrix}H\\Cl\\NO_4\\N_2\end{matrix}\right)O$. — Durch Reduction der Dinitrochlorphenylsäure, welche ich in diesen Annalen CIX, 286 beschrieben habe, erhält man eine prachtvoll krystallisirende Amidosäure von der Zusammensetzung: $HO.C_{12}\left(\begin{matrix}H_2\\NO_4\\Cl\\H_2N\end{matrix}\right)O$, die ebendaselbst beschrieben ist. Löst man diese Amidonitrochlorphenylsäure in Alkohol und verfährt ganz wie bei Darstellung der vorhergehenden Verbindungen, indem man in die etwas erwärmte alkoholische Lösung einen raschen Strom salpetriger Säure leitet, so wird letztere vollständig absorbirt und nach einiger Zeit fällt das Diazonitrochlorphenol krystallinisch zu Boden. Eben so leicht erhält man es auch, wenn man zuvor den Alkohol mit NO_3 sättigt und in diese Lösung die Amidonitrochlorphenylsäure einträgt. In beiden Fällen trennt man es von der Mutterlauge und krystallisirt es aus Alkohol um, welcher es beim Erkalten in grofsen braunrothen säulenförmigen Krystallen von vollkommener Reinheit absetzt. Diese gaben, nachdem sie bei 100^0 getrocknet waren, bei der Analyse folgende Zahlen :

I. 0,2075 Grm. gaben 0,2765 C_2O_4 und 0,0241 HO.

II. 0,476 „ „ mit Aetzkalk geglüht 0,343 AgCl.

Diese Zahlen entsprechen der Formel :

$$C_{12}H_2N_3ClO_6 = HO.C_{12}\left(\begin{matrix}H\\Cl\\NO_4\\N_2\end{matrix}\right)O.$$

	Berechnet		Gefunden	
			I.	II.
C_{12}	72	36,09	36,34	—
H_2	2	1,00	1,29	—
N_3	42	21,05	—	—
Cl	35,5	17,80	—	17,82
O_6	48	24,06	—	—
	199,5	100,00.		

Das Diazonitrochlorphenol besitzt eine sehr grofse Krystallisationsfähigkeit. Aus Alkohol, in welchem es schwer löslich ist, erhält man es, wie oben bemerkt, in braunrothen säulenförmigen Krystallen. In heifsem Wasser und Aether ist es ebenfalls schwer löslich. Aus ersterem krystallisirt es in grünlich-goldgelben Blättchen, aus letzterem in garbenförmig gruppirten Nadeln. Löst man es in gewöhnlicher Schwefelsäure auf und versetzt diese Lösung mit Wasser, so erhält man es in fadenförmigen Krystallen, welche oft die Länge von drei Zoll erreichen.

In seinem übrigen Verhalten zeigt es die gröfste Aehnlichkeit mit dem vorher beschriebenen Körper. Wie dieser löst es sich leicht und ohne Veränderung in Säuren auf, und ebenso nimmt das gelbe Pulver desselben, dem Licht ausgesetzt, eine hochrothe Farbe an. Nur in der Wärme ist das Diazonitrochlorphenol weit beständiger, als das Diazonitrophenol, indem es ohne Gefahr bei 100° getrocknet werden kann; stärker erhitzt verpufft es ebenfalls lebhaft.

Mit Alkalien in alkoholischer Lösung erleidet es dieselbe Zersetzung, man erhält unter Entwickelung von Stickgas in Verbindung mit dem Alkali eine Säure, die Chlornitrophenylsäure, welche in jeder Beziehung dem correspondirenden Zersetzungsproduct aus dem Diazonitrophenol ähnlich ist.

Die oben beschriebenen Diazoverbindungen nehmen in mehrfacher Weise unsere Aufmerksamkeit für sich in Anspruch. Einmal ist ihre Entstehungsweise, den bisherigen Erfahrungen gegenüber, ungewöhnlich, sodann sind überhaupt Substitutionen von Wasserstoff durch Stickstoff in organischen Radicalen noch nicht bekannt; am Wenigsten aber harmonirt die Wahrnehmung mit unseren bisherigen Vorstellungen über den Aequivalentwerth des Stickstoffs, dafs derselbe, je ein Atom

Wasserstoff substituirend, als einatomiges Element in das Radical der Phenylsäure eintritt.

Wir sind gewohnt, den Stickstoff als dreiatomiges Element zu betrachten, und in der That sehen wir auch bei der Zersetzung der Amidophenylsäuren durch salpetrige Säure den Stickstoff des letzteren für 3 Atome Wasserstoff, die dabei aus der Verbindung eliminirt werden, in dieselbe eintreten, aber nicht mit dem Aequivalentwerth von drei, sondern nur von ein Atom Wasserstoff. Das Diazonitrophenol ist Nitrophenylsäure, welche zwei Atome Wasserstoff durch zwei Atome Stickstoff substituirt enthält.

Wenn irgend etwas geeignet ist, den Beweis zu liefern, dafs die Diazophenole zu den betreffenden Phenylsäuren in der eben ausgesprochenen Relation stehen, so ist es die Beobachtung, dafs wir die zwei Stickstoffatome geradezu durch zwei Atome Wasserstoff substituiren können und so die betreffenden Phenylsäuren reproduciren. Ich werde in einer zweiten Abhandlung zeigen, dafs in anderen ähnlichen Diazoverbindungen die beiden Stickstoffatome sich unmittelbar auch durch die Elemente von je ein Atom Chlor-, Brom- und Jodwasserstoff ersetzen lassen.

Jene Diazosäuren liefern wie mir scheint einen strikten Beweis dafür, dafs ein Element je nach den Umständen verschiedenen Aequivalentwerth haben kann, während sein Atomgewicht unverändert dasselbe bleibt.

IX. Ueber directe Umwandlung der Milchsäure in Propionsäure;

von *Eduard Lautemann.*

Die von Prof. Kolbe ausgesprochene Ansicht, dafs die Milchsäure Oxypropionsäure sei, hat durch die Versuche von

Ulrich*) über die Umwandlung derselben in Chlorpropionsäure und dann weiter in Propionsäure einen hohen Grad von Wahrscheinlichkeit erlangt. Wenn dieser Vorstellung gemäfs die Milchsäure ein Abkömmling der Propionsäure ist und zu dieser in so einfacher Beziehung steht, dafs sie die Atomgruppe HO_2 an der Stelle von ein Atom Wasserstoff im Radical der Propionsäure in derselben Weise enthält, wie in der Chlorpropionsäure ein Atom Chlor diesen Platz ausfüllt, so darf man erwarten, dafs es gelingen werde, das Glied HO_2 in der Milchsäure unmittelbar wieder durch Wasserstoff zu substituiren und so die Propionsäure direct zu regeneriren. Selbstverständlich würde hierdurch jene Hypothese über die Constitution der Milchsäure eine neue Stütze gewinnen. — Prof. Kolbe forderte mich auf, in dieser Richtung eine Reihe von Versuchen anzustellen, deren Ergebnisse ich hier kurz mittheilen will.

Der Milchsäure die zwei Sauerstoffatome zu entziehen, welche sie mehr enthält, als die Propionsäure, und sie in diese zu verwandeln, gelingt *nicht* durch Behandlung mit Natriumamalgam, noch auch durch Auflösen von Natrium in wässeriger Milchsäure, noch durch den aus saurer oder aus alkoholischer Lösung durch einen starken Strom electrolytisch entbundenen Wasserstoff, noch endlich durch Auflösen von Zinn oder Zink in kochender, stark alkalischer Lösung der Säure.

Merkwürdigerweise erfolgt aber die beabsichtigte Reduction leicht durch Agentien, die sonst viel weniger energisch wirken, als obige Reductionsmittel. Dahin gehört die Jodwasserstoffsäure.

Sättigt man concentrirte, zuvor mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnte Milchsäure unter Abkühlung mit Jodwasser-

*) Diese Annalen CIX, 268.

stoffsäuregas, so erfolgt schon während der Absorption derselben Bräunung von frei werdendem Jod. Wird diese Flüssigkeit dann in einer hermetisch verschlossenen Röhre längere Zeit auf 140° C. erhitzt, so ist sie intensiv dunkel gefärbt und enthält eine Menge ausgeschiedenes Jod. Ich habe die davon abfiltrirte Säurelösung mit Kalilauge neutralisirt, nachher wieder mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt und destillirt. Das saure Destillat enthält Propionsäure nebst etwas aufgelöstem Jod und Jodwasserstoff. Es wurde mit kohlensaurem Silberoxyd im Ueberschufs versetzt und darauf die heifs filtrirte Salzlösung im Vacuum über Schwefelsäure zur Krystallisation abgedampft. Die gewonnene Krystallmasse hatte ganz das Aussehen des propionsauren Silberoxyds. — Die zu den nachfolgenden Analysen benutzte Substanz war im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

0,2767 Grm. hinterliefsen beim Glühen 0,165 Grm. metallisches Silber.

0,3644 Grm. mit Kupferoxyd verbrannt gaben 0,260 Kohlensäure und 0,0914 Wasser = 19,4 pC. Kohlenstoff und 2,7 pC. Wasserstoff.

	Berechnet		Gefunden
C_6	36	19,9	19,4
H_5	5	2,7	2,7
O_4	32	17,8	—
Ag	108	59,6	59,6
	181	100,0.	

Jene Umwandlung der Milchsäure zu Propionsäure wird durch folgende Gleichung ausgedrückt :

$$\underbrace{HO.\left(C_4\left\{\begin{matrix}H_4\\HO_2\end{matrix}\right.\right)[C_2O_2],\ O}_{\text{Milchsäure.}} + 2\,HJ = \underbrace{HO.(C_4H_5)[C_2O_2],\ O}_{\text{Propionsäure.}} + 2\,HO + 2\,J.$$

Noch einfacher und vollständiger geschieht diese Reduction der Milchsäure, wenn man 3,5 Theile derselben, mit sehr

wenig Wasser vermischt, in einer Retorte mit 4 Theilen Zweifach-Jodphosphor (PJ_2) versetzt und die eintretende Reaction durch gelindes Erwärmen unterstützt; es destillirt dann Propionsäure durch Jod gefärbt über. Man befreit diefs saure Destillat vom aufgelösten Jod am besten dadurch, dafs man es mit Wasser verdünnt und mit Schwefelkohlenstoff schüttelt. Die klare wässerige Lösung wird dann heifs mit kohlensaurem Silberoxyd neutralisirt. Aus der heifs filtrirten Flüssigkeit fällt beim Erkalten der gröfste Theil des gelösten propionsauren Silberoxyds krystallinisch nieder.

0,3224 Grm. dieses im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Salzes hinterliefsen beim Glühen 0,1917 Grm. metallisches Silber, einem Gehalt von 59,4 pC. entsprechend. Das propionsaure Silberoxyd enthält 59,6 pC. Silber.

Ich halte es für überflüssig, die Identität der aus Milchsäure durch Jodwasserstoff und Jodphosphor direct gewonnenen Säure mit der Propionsäure hier noch durch weitere Angaben zu constatiren.

X. Ueber die Rückbildung des Alanins aus Milchsäure;

von *H. Kolbe.*

Nachdem das Alanin als Amidopropionsäure und die Milchsäure als Oxypropionsäure erkannt sind, liegt es nahe, zu vermuthen, dafs es eben so wohl gelingen werde, die Milchsäure rückwärts in Alanin zu verwandeln, wie Strecker das Alanin in Milchsäure überzuführen längst gelehrt hat. In der That läfst sich diese Umwandlung leicht auf folgende Weise bewerkstelligen.

Man führt die Milchsäure durch Destillation ihres trockenen Kalksalzes mit Fünffach-Chlorphosphor zunächst in Chlorpropioxylchlorid und dieses durch Behandlung mit absolutem Alkohol in Chlorpropionsäureäther über.

Dieser Chlorpropionsäureäther wird mit sehr concentrirtem wässerigem Ammoniak in einer hermetisch verschlossenen Glasröhre mehrere Stunden auf 100° C. erhitzt, bis Alles zu einer homogenen klaren Flüssigkeit geworden ist, die Flüssigkeit alsdann im Wasserbade möglichst weit eingedampft, der Rückstand mit Salzsäure angesäuert und wieder zur Trockne gebracht, die trockene zerkleinerte Masse mit einer heifsen Mischung von Alkohol und Aether ausgezogen, welche den gröfsten Theil des Salmiaks ungelöst zurückläfst, und das Filtrat zur Verjagung des Alkohols und Aethers mit Wasser anhaltend gekocht. Das noch aufgelöste Chlorammonium zerstört man am besten auf die Weise, dafs man die wässerige Lösung mit einem Ueberschufs von frisch gefälltem Bleioxydhydrat so lange einkocht, bis kein Ammoniakgeruch mehr bemerkbar ist. Alles Chlor des Chlorammoniums geht hierbei so vollständig in unlösliches basisches Chlorblei über, dafs die abfiltrirte Flüssigkeit durch salpetersaures Silberoxyd nicht mehr getrübt wird. Man fällt darauf das gelöste Blei durch Schwefelwasserstoff, dampft die abfiltrirte Lösung bei mäfsiger Wärme ziemlich weit ein und läfst unter dem Exsiccator krystallisiren. Die Krystalle sind Alanin, welches man durch Abpressen zwischen Fliefspapier von der syrupartigen Mutterlauge (wahrscheinlich milchsaures Alanin) befreit und durch Umkrystallisiren aus wenig heifsem Wasser vollends reinigt. Man erhält es so in harten, zwischen den Zähnen knirschenden, süfs schmeckenden Krystallen. Ich habe die im Wasserbade getrocknete Substanz analysirt und folgende Zahlen erhalten.

0,300 Grm. mit Kupferoxyd und vorgelegtem metallischem Kupfer zuletzt im Sauerstoffstrom verbrannt, gaben 0,444 Grm. Kohlensäure und 0,215 Grm. Wasser = 40,3 pC. Kohlenstoff und 7,9 pC. Wasserstoff. Diese Zahlen passen sehr genau zur Zusammensetzung des Alanins :

$$HO . \left(C_4 \left\{ \begin{matrix} H_4 \\ H_2N \end{matrix} \right. \right) C_2O_2, \ O, \text{ nämlich :}$$

	berechnet		gefunden
C_6	36	40,4	40,3
H_7	7	7,8	7,9
N	14	15,7	—
O_4	32	36,1	—
	89	100,0.	

Die Umwandlung des Chlorpropionsäureäthers durch Ammoniak in Alanin, Salmiak und Alkohol erfolgt nach der Gleichung :

$$\underbrace{C_4H_5O . \left(C_4 \left\{ \begin{matrix} H_4 \\ Cl \end{matrix} \right. \right) C_2O_2, \ O}_{\text{chlorpropions. Aethyloxyd}} + 2 H_3N + 2 HO = \underbrace{HO . \left(C_4 \left\{ \begin{matrix} H_4 \\ H_2N \end{matrix} \right. \right) C_2O_2, \ O}_{\text{Amidopropionsäure}}$$
$$+ H_4NCl + C_4H_5O . HO.$$

Als ich bei einem anderen Versuch zufällig statt des reinen Bleioxyds die noch basisch-salpetersaures Bleioxyd enthaltende Verbindung wie oben anwandte, erhielt ich schöne zolllange Krystalle von salpetersaurem Alanin.

Nach sorgfältigem Abpressen zwischen Fliefspapier und anhaltendem Trocknen im Exsiccator über Schwefelsäure und Aetzkalk, gaben 0,359 Grm. dieser Verbindung, wie zuvor mit Kupferoxyd verbrannt, 0,310 Grm. Kohlensäure und 0,176 Grm. Wasser, = 23,5 pC. Kohlenstoff und 5,4 pC. Wasserstoff. Die Formel des salpetersauren Alanins :

$$HO . \left(C_4 \left\{ \begin{matrix} H_4 \\ H_2N \end{matrix} \right. \right) C_2O_2, \ O + HO . NO_5$$

verlangt 23,7 pC. Kohlenstoff und 5,3 pC. Wasserstoff.

Der Versuch, das Chlorpropioxylchlorid unmittelbar durch Behandlung mit wässerigem Ammoniak in Alanin zu verwandeln, gab nicht das gewünschte Resultat. Wie es schien, bildete sich hierbei nur milchsaures Ammoniak.

XI. Ueber die Constitution und Basicität der Milchsäure;

von *Demselben.*

Ueber die chemische Constitution der Milchsäure, des Alanins und selbst der Chlorpropionsäure, so wie namentlich auch über die Basicität der ersteren herrschen gegenwärtig verschiedene Ansichten. In einer kürzlich erschienenen Abhandlung über die Constitution der Milchsäure hat Wurtz seine frühere Annahme, dafs die Milchsäure eine zweibasische Säure sei, vertheidigt und zu Gunsten derselben neue Argumente beigebracht, welche die zuletzt von Ulrich und mir*) für die Monobasicität derselben geltend gemachten Gründe entkräften sollen. Ich sehe mich hierdurch veranlafst, diesen Gegenstand nochmals, und mit besonderer Rücksicht auf jene Arbeit von Wurtz, von neutralem Standpunkte aus zu beleuchten.

Man hat bei Erörterung der Frage nach der chemischen Constitution obiger Verbindungen in erster Linie zu berücksichtigen, dafs die Propionsäure, Chlorpropionsäure, Amidopropionsäure (Alanin) und Oxypropionsäure (Milchsäure) unter sich im genauesten Zusammenhange stehen, dafs die Chlorpropionsäure Abkömmling der Propionsäure ist, dafs wir

*) Diese Annalen CIX, 257 ff.

jene durch einfache Substitutionsprocesse in Amidopropionsäure und Oxypropionsäure verwandeln, dafs wir ferner aus der Oxypropionsäure durch nicht minder einfache Processe die Chlorpropionsäure, Amidopropionsäure und Propionsäure selbst, letztere sogar direct, regeneriren.

Als vor 20 Jahren Dumas die Trichloressigsäure entdeckte, glaubte man auf Grund falscher Voraussetzungen, dafs dieselbe nicht mehr die Constitution der Essigsäure haben könne.

Als aber bald darauf Melsens die weitere Entdeckung machte, dafs sich in der Trichloressigsäure alles Chlor direct gegen Wasserstoff austauschen und dafs sie so gradezu wieder in Essigsäure sich verwandeln lasse, zweifelte Niemand mehr daran, dafs die Essigsäure und Chloressigsäure, wie auch die später entdeckten Monochloressigsäure und Dibromessigsäure, die analogen näheren Bestandtheile in derselben Weise gruppirt enthalten. Mit demselben Rechte, meine ich, darf man behaupten, dafs jene Abkömmlinge der Propionsäure, resp. Milchsäure, gleich constituirt sind und demselben Typus angehören, da sie sich durch die einfachsten Substitutionsprocesse vor- und rückwärts in einander verwandeln lassen.

Diefs scheint Wurtz auch bis zu einem gewissen Grade anzuerkennen, da er ausspricht, dafs die zweibasische Natur der von der Chlorpropionsäure derivirenden Milchsäure nicht wohl mit der Vorstellung vereinbar sei, dafs diese Chlorpropionsäure noch die Constitution der Propionsäure selbst habe.

Wurtz sagt in jener Abhandlung, nachdem er eine interessante neue, aus buttersaurem Kali und Chlorpropionsäureäther erhaltene Verbindung beschrieben hat, deren Zusammensetzung er durch die Formel : $\left.\begin{matrix}(C_6H_4O_2)''\\(C_8H_7O_2)'\\(C_4H_5)'\end{matrix}\right\}O_4$ ausdrückt, Folgendes :

„Der Name : Chlormilchsäureäther, den ich gewählt habe, und die Formel : $\left.\begin{matrix}(C_6H_4O_2)'' \\ (C_4H_5)'\end{matrix}\right\} \begin{matrix}O_2 \\ Cl\end{matrix}$ drücken genau jene Art der Substitution aus. Aber man kann auch das Chlor, wie die neueren Versuche von Ulrich ergeben haben, durch Wasserstoff substituiren und gelangt dann in die Propionsäurereihe. Der von Kolbe für jene Verbindung vorgeschlagene Name : Chlorpropionsäureäther ist passend, um diese letzte Art der Substitution auszudrücken, ihm entspricht die rationelle Formel : $\left.\begin{matrix}(C_6H_4ClO_2)' \\ (C_4H_5)'\end{matrix}\right\} O_2$. *Man kann so dem Product der Einwirkung des Alkohols auf Chlorlactyl zwei rationelle Formeln beilegen* und zwei Namen geben (Chlormilchsäureäther und Chlorpropionsäureäther), je nach den Reactionen, welche man ausdrücken will.“

Ich bekenne, dafs ich ein so weites chemisches Gewissen nicht besitze und ein solches Dogma niemals unterschreiben möchte, auch wenn mehr als eine schwache Hypothese auf dem Spiele stände. Ich bin der Ansicht, dafs Wurtz mit jenen Worten seiner Hypothese selbst das Urtheil gesprochen hat.

Wenn anders zwei isomere Körper darum verschiedene Substanzen sind, weil sie ihre näheren Bestandtheile verschieden gruppirt enthalten, wenn ferner die rationelle Zusammensetzung, der empirischen Zusammensetzung gegenüber, diejenige ist, welche die näheren Bestandtheile einer Verbindung nebst der Rolle, welche diese darin spielen, angiebt, und wenn endlich die rationelle Formel der symbolische Ausdruck ist von der Vorstellung, die wir uns zur Zeit über die rationelle Zusammensetzung eines Körpers machen, so kann unmöglich, wie Wurtz vom Chlorpropionsäureäther meint, eine Verbindung zugleich zwei rationelle Formeln haben, d. i. verschieden constituirt sein. Niemand wird die Ansicht

theilen, dafs die Chlorpropionsäure, welche Milchsäure erzeugt, mit der, welche durch Wasserstoff in Propionsäure verwandelt wird, nicht identisch, sondern blofs isomer sei.

Meine so eben ausgesprochene Behauptung, dafs eine Verbindung nicht verschieden constituirt sein, also auch nicht zugleich zwei rationelle Formeln haben kann, möchte vielleicht die Entgegnung veranlassen, dafs ich selbst schon einem Körper verschiedene rationelle Formeln gegeben habe. Ich bemerke hierzu Folgendes. Da die rationellen Formeln symbolische Ausdrücke der Vorstellungen sind, die wir uns *zur Zeit* über die chemische Constitution der chemischen Verbindungen machen, und da diese Vorstellungen mit dem Fortschreiten der Wissenschaft Modificationen erfahren, sogar sich total ändern können, so werden selbstverständlich für unsere berichtigten Ansichten über die näheren Bestandtheile eines Körpers und ihrer Stellung zu einander auch die symbolischen Ausdrücke sich ändern. Einer Verbindung *gleichzeitig* zwei verschiedene rationelle Formeln vindiciren, d. h. aussagen, dafs sie bald diese, bald jene Körpergruppe als nähere Bestandtheile, vielleicht sogar auch noch auf verschiedene Weise mit einander verbunden enthalte, wie Wurtz' beide Formeln für den Chlorpropionsäureäther ausdrücken :

$$\left.\begin{matrix}(C_6H_4O_2)'' \\ (C_4H_5)'\end{matrix}\right\}O_2 \atop Cl \quad \text{und} \quad \left.\begin{matrix}(C_6H_4ClO_2)' \\ (C_4H_5)'\end{matrix}\right\}O_2$$

heifst etwas Unmögliches behaupten.

Ueber die chemische Constitution und Basicität der Milchsäure habe ich, gestützt auf ihre Bildungsweise und Beziehungen zur Propionsäure, so wie auf Grund ihres gesammten chemischen Verhaltens (diese Annalen CIX, 257), die Ansicht ausgesprochen, dafs sie eine einbasische Säure und ein Abkömmling der Propionsäure sei, aus dieser durch Austausch

eines Wasserstoffatoms gegen ein Atom der einatomigen Verbindung HO_2 entstanden, welche letztere entweder wirklich Wasserstoffsuperoxyd, oder eine isomere Substanz ist.

Ich will hier meine Ansicht noch präciser dahin aussprechen, dafs ich die Milchsäure wie die Propionsäure für Derivate der Kohlensäure halte, und zwar durch Austausch eines ihrer beiden extraradicalen Sauerstoffatome, bei dieser durch Aethyl, bei jener durch Oxyäthyl entstanden :

$[C_2O_2], O_2$ Kohlensäure

$HO \cdot (C_4H_5)[C_2O_2], O$ Aethylkohlensäure (Propionsäure)

$HO \cdot \left(C_4\left\{\begin{matrix}H_4\\HO_2\end{matrix}\right.\right)[C_2O_2], O$ Oxyäthylkohlensäure (Milchsäure).

Wurtz betrachtet dagegen die Milchsäure als zweibasische Säure, nach der Formel : $\left.\begin{matrix}(C_6H_4O_2)''\\H_2\end{matrix}\right\}O_4 = 2HO.(C_6H_4O_2)''O_2$ zusammengesetzt.

Es scheint mir hier vor Allem eine Verständigung darüber nothwendig zu sein, welche Säuren man als zweibasische anzusprechen hat. Ich meine, dafs man allgemein diejenigen Sauerstoffsäuren als zweibasisch betrachtet, welche mit den Metalloxyden zwei Reihen von Salzen, neutrale und saure bilden, nach folgenden allgemeinen Formeln zusammengesetzt :

$2HO \cdot (R)''O_2$ oder $\left.\begin{matrix}R''\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$ zweibasische Säure

$\left.\begin{matrix}MO\\HO\end{matrix}\right\} \cdot (R)''O_2$ oder $\left.\begin{matrix}R''\\M.H\end{matrix}\right\}O_4$ saures Salz

$2MO \cdot (R)''O_2$ oder $\left.\begin{matrix}R''\\M_2\end{matrix}\right\}O_4$ neutrales Salz,

welche ferner neutrale und saure Aether bilden :

$\left.\begin{matrix}AeO\\HO\end{matrix}\right\}(R)''O_2$ oder $\left.\begin{matrix}R''\\Ae.H\end{matrix}\right\}O_4$ saurer Aether (Aethersäure)

$2AeO.(R)''O_2$ oder $\left.\begin{matrix}R''\\Ae_2\end{matrix}\right\}O_4$ neutraler Aether,

und welche einbasische Amidsäuren und Diamide bilden, deren erstere von den sauren, und letztere von den neu-

tralen Ammoniaksalzen durch den Mindergehalt von zwei, resp. vier Atomen Wasser sich unterscheiden :

$HO . (R)''H_2NO$ oder $\left.\begin{matrix}NH_2R''\\H\end{matrix}\right\}O_2$ einbasische Aminsäure

$\left.\begin{matrix}(R)''\\H_4\end{matrix}\right\}N_2$ Diamid.

Aufserdem ist in Bezug auf den vorliegenden Fall noch der Umstand zu beachten, dafs unter allen als zweibasische Säuren mit Sicherheit bekannten Verbindungen keine existirt, die nicht gerade mit den Alkalien, überhaupt den starken Basen neutrale Salze giebt. Untersuchen wir nun, mit welchem Rechte die Milchsäure als zweibasische Säure betrachtet werden kann, so ergiebt sich Folgendes :

1) *Es ist kein einziges sog. neutrales, zwei Atome Metalloxyd enthaltendes milchsaures Salz bekannt.* Das von Engelhardt und Maddrell*) untersuchte Kupfersalz, dessen Zusammensetzung Wurtz zu Gunsten seiner Ansicht anführt, st durch Schlämmen von anderen gleichzeitig gebildeten unlöslichen Kupfersalzen zu trennen gesucht. Wie überhaupt durch dieses Verfahren eine scharfe Trennung solcher Verbindungen nicht wohl zu bewerkstelligen ist, so differirt der gefundene Kupferoxydgehalt von dem nach Wurtz' Formel berechneten um 2,7 pC. und der Kohlenstoff um 1,2 pC. Dieses Kupfersalz ist daher für obige Frage vollkommen bedeutungslos. Eben so wenig kann das einerseits von Engelhardt und Maddrell, andererseits von Brüning**) untersuchte Zinnoxydulsalz, welches nach der Formel : $2 SnO, C_6H_4O_4$ zusammengesetzt sein soll, für die Frage nach der Basicität der Milchsäure ein Argument abgeben. Zinnsalze eignen sich nebst den Wismuthsalzen überhaupt nicht zur Bestimmung des Atomgewichts oder der Sättigungscapacität,

*) Diese Annalen LXIII, 93.

**) Diese Annalen CIV, 192.

was auch der vorliegende Fall deutlich zeigt, da das von Engelhardt und Maddrell dargestellte Salz, und das, welches Brüning nach demselben Verfahren bereitet hat, im Zinnoxydulgehalt um 1,7 pC. differiren. Auch pafst keine der angestellten Analysen besonders gut zu obiger Formel.

Gesetzt aber auch, es fände hier zufällig Uebereinstimmung statt, wie kommt es, mufs man fragen, dafs kein sog. neutrales milchsaures Salz mit zwei Atomen Alkali oder alkalischer Erde hat dargestellt werden können, dafs fast alle angeblich sauren Salze, selbst das Zinksalz, neutral reagiren, während doch die sauren Salze selbst der schwächsten zweibasischen Säuren, mit Ausnahme der Kohlensäure, saure Reaction haben?

Wer unbefangen die Zusammensetzung und Eigenschaften der milchsauren Metallsalze betrachtet, kann denselben kein Argument für die zweibasische Natur der Milchsäure entnehmen.

2) *Es ist kein sog. neutraler, zwei Atome basisches Aethyloxyd*) enthaltender Aether der Milchsäure bekannt.* Dieser Satz scheint in geradem Widerspruch zu stehen mit der kürzlich von Wurtz gemachten Entdeckung der sehr interessanten Verbindung, welche durch Behandlung des Chlorpropionsäureäthers mit Aethyloxyd-Natron entsteht, und welche Wurtz für den neutralen Aether seiner zweibasischen Milchsäure hält, nämlich: $\left.\begin{matrix}(C_6H_4O_2)''\\(C_4H_5)'_2\end{matrix}\right\}O_4 = 2\,C_4H_5O\,.\,(C_6H_4O_2)O_2$.

So beredt auch diese Formeln sprechen mögen, so entscheidet doch hier wie überall die Formel, ein Symbol, allein Nichts. Es mufs neben der Entstehungsweise der Verbindung auch das chemische Verhalten berücksichtigt werden.

---

*) Das Aethyloxyd mag hier wie fernerhin der Kürze halber als Repräsentant der basischen Oxyde der Aetherradicale überhaupt gelten.

Die neutralen Aether der zweibasischen Säuren stimmen darin überein, dafs sie beim Kochen mit Natronlauge entweder geradezu in Alkohol und die Natronsalze der primären Säuren zerfallen (Oxaläther), oder dafs sie nur die Hälfte des Aethyloxyds als Alkohol ausgeben und dann in Aethersäuren übergehen (schwefelsaures Aethyloxyd), die dann aber, nachdem sie vom Alkali durch eine stärkere Säure getrennt sind, beim Kochen mit Wasser in Alkohol und die ursprüngliche zweibasische Säure zerlegt werden.

Man darf demnach auch erwarten, dafs jener neutrale Aether der vermeintlich zweibasischen Milchsäure durch Kochen mit wässeriger Natronlauge sogleich in Alkohol und milchsaures Natron oder in Alkohol und Aethermilchsäure zerfällt, welche letztere, vom Natron durch Salzsäure getrennt, in wässeriger Lösung beim Kochen Milchsäure und Alkohol geben müfste. Eine Verbindung von der Zusammensetzung dieser problematischen Aethermilchsäure : $\left.\begin{matrix}(C_6H_4O_2)''\\(C_4H_5)'\\H\end{matrix}\right\}O_4$ oder $\left.\begin{matrix}C_4H_5O\\HO\end{matrix}\right\}.(C_6H_4O_2)O_2$ ist in der That bekannt; es ist die von Strecker entdeckte, als milchsaures Aethyloxyd beschriebene Verbindung : $C_4H_5O . C_6H_5O_5$, welche man durch Destillation von milchsaurem Kalk mit ätherschwefelsaurem Kali erhält. Da diese schon in Berührung mit Wasser in Alkohol und Milchsäure zerfällt, so müfste im Fall der Identität jener neutrale Aether von Wurtz mit kochender wässeriger Natronlauge sogleich sich in Alkohol und Milchsäure zerlegen.

Wurtz hat leider hierüber keine Mittheilungen gemacht. Ohne den Körper in Händen gehabt zu haben, und ohne Wurtz vorgreifen zu wollen, glaube ich mit Bestimmtheit voraussagen zu können, dafs das chemische Verhalten desselben ein ganz anderes ist, als es sein müfste, wenn

er der neutrale Aether einer zweibasischen Milchsäure wäre. — Er ist offenbar nichts Anderes, als der Aether der Oxyäthylpropionsäure, einer Propionsäure, welche 1 At. Wasserstoff durch die Elemente von 1 At. Oxyäthyl : $C_4H_5O_2$ in derselben Weise substituirt enthält, wie dasselbe bei der Milchsäure durch HO_2 vertreten ist :

$$C_4H_5O \,.\, \left(C_4\left\{\begin{matrix}H_4\\C_4H_5O_2\end{matrix}\right\}\right)[C_2O_2],\ O.$$

Seine Bildung aus Chlorpropionsäureäther und Aethyloxyd-Natron ist der Entstehung von Milchsäure aus Chlorpropionsäure und Natronlauge durchaus entsprechend :

$$\underbrace{NaO \,.\, \left(C_4\left\{\begin{matrix}H_4\\Cl\end{matrix}\right.\right)[C_2O_2],\ O}_{\text{chlorpropions. Natron}} + NaO\,.\,HO = \underbrace{NaO\,.\left(C_4\left\{\begin{matrix}H_4\\HO_2\end{matrix}\right.\right)[C_2O_2],\ O}_{\text{oxypropions. Natron}} + NaCl$$

$$\underbrace{C_4H_5O\,.\left(C_4\left\{\begin{matrix}H_4\\Cl\end{matrix}\right.\right)[C_2O_2],\ O}_{\text{chlorpropions. Aethyloxyd}} + NaO\,.\,C_4H_5O$$

$$= \underbrace{C_4H_5O \,.\, \left(C_4\left\{\begin{matrix}H_4\\C_4H_5O_2\end{matrix}\right\}\right)[C_2O_2],\ O}_{\text{oxyäthylpropions. Aethyloxyd.}} + NaCl$$

Dieses oxyäthylpropionsaure Aethyloxyd wird sich beim Kochen mit wässeriger Natronlauge in Alkohol und oxyäthylpropionsaures Natron zerlegen (ich wähle in nachstehender Gleichung das Zeichen AeO_2 für $C_4H_5O_2$) :

$$\underbrace{C_4H_5O \,.\, \left(C_4\left\{\begin{matrix}H_4\\AeO_2\end{matrix}\right.\right)[C_2O_2],\ O}_{\text{oxyäthylpropions. Aethyloxyd}} + NaO\,.\,HO$$

$$= \underbrace{NaO \,.\, \left(C_4\left\{\begin{matrix}H_4\\AeO_2\end{matrix}\right.\right)[C_2O_2],\ O}_{\text{oxyäthylpropions. Natron.}} + C_4H_5O\,.\,HO$$

Durch fortgesetztes Kochen mit Natronlauge wird es nicht gelingen, dieses Natronsalz in milchsaures Salz und Alkohol zu verwandeln, und auch die freie Oxyäthylpropionsäure : $HO \,.\, \left(C_4\left\{\begin{matrix}H_4\\AeO_2\end{matrix}\right.\right)[C_2O_2],\ O$ wird in wässeriger Lösung anhaltendes Kochen vertragen, ohne sich zu zersetzen, wo-

durch allein schon sie sich von dem isomeren eigentlichen Milchsäureäther : $C_4H_5O . \left(C_4\left\{\begin{matrix}H_4\\HO_2\end{matrix}\right.\right)[C_2O_2], O$ unterscheidet.

Ich vermuthe, dafs die Oxyäthylpropionsäure mit der Anissäure gleiche Constitution hat, dafs nämlich letztere von der Benzoësäure in gleicher Weise derivirt, wie jene von der Propionsäure, was sich in folgenden Formeln ausspricht :

$HO . \left(C_4\left\{\begin{matrix}H_4\\C_4H_5O_2\end{matrix}\right\}\right)[C_2O_2], O$ Oxyäthylpropionsäure.

$HO . \left(C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\C_2H_3O_2\end{matrix}\right\}\right)[C_2O_2], O$ Oxymethylbenzoësäure (Anissäure) *).

Es bleibt noch durch einen Versuch zu ermitteln, ob erstere Säure durch Erhitzen mit Baryt eine ähnliche Zersetzung erfährt, wie letztere, nämlich in kohlensaurem Baryt und Aether oder die isomere Verbindung : $\left(C_4\left\{\begin{matrix}H_4\\C_4H_5O_2\end{matrix}\right.\right)H$. Ich halte es übrigens für wahrscheinlicher, dafs hierbei eine tiefer eingreifende Zersetzung eintritt, da man auch durch Erhitzen von milchsaurem Kalk mit Kalkhydrat oder Natronkalk kein Aethyloxydhydrat, noch auch das isomere $\left(C_4\left\{\begin{matrix}H_4\\HO_2\end{matrix}\right.\right)H$ erhält.

Jene Versuche über das Verhalten des in Rede stehenden Aether's gegen kochende Natronlauge, deren Mittheilung wir von Wurtz erwarten dürfen, werden ergeben, dafs der Aether das eine Atom Aethyl in ganz anderer Verbindungsweise enthält, als das andere, und dafs er nicht der neutrale Aether einer zweibasischen Säure ist.

---

*) Ich habe meine in diesen Annalen CIX, 267 durch die Formel : $HO . \left(C_{14}\left\{\begin{matrix}H_6\\HO_2\end{matrix}\right.\right)C_2O_2, O$ ausgedrückte Ansicht von der Zusammensetzungsweise der Anissäure aufgegeben. Ich vermuthe, dafs die mit der Anissäure isomere Mandelsäure jene Toluylsäure ist, welche 1 Atom Wasserstoff durch HO_2 substituirt enthält.

3) *Es ist weder eine Aminsäure noch ein Diamid der Milchsäure bekannt.* — Wurtz giebt an, durch Behandlung des obigen neutralen Aethers seiner vermeintlichen zweibasischen Milchsäure mit Ammoniak einen Lactaminsäureäther von der Zusammensetzung :

$$\left.\begin{matrix}(C_6H_4O_2)''H_2N\\ C_4H_5\end{matrix}\right\}O_2 = C_4H_5O\,.\,(C_6H_4O_2)''H_2N\,.\,O$$

erhalten zu haben, und vergleicht diese krystallinische Verbindung mit dem Oxaminsäureäther (dem Oxamethan). Derselbe führt jedoch für seine Ansicht weiter nichts an, als die durch die Analyse festgestellte procentische Zusammensetzung, die allerdings mit der aus jener Formel berechneten übereinstimmt. Wäre die Verbindung wirklich Lactaminsäureäther, so müfste sie, gemäfs dem Verhalten aller Aminsäureäther, durch kochende verdünnte Natronlauge in Alkohol, Ammoniak und Milchsäure zerlegt werden. Wenn Wurtz diesen Versuch anstellt, so wird er, wie ich zuversichtlich glaube, finden, dafs die Verbindung in Ammoniak und oxyäthylpropionsaures Natron zerfällt, denn sie ist in Wirklichkeit nicht Lactaminsäureäther, sondern Oxyäthylpropioxylamid : $C_4\left\{\begin{matrix}H_4\\ C_4H_4O_2\end{matrix}\right\}\left.\begin{matrix}[C_2O_2]\\ H_2\end{matrix}\right\}N$.

Wurtz führt endlich zu Gunsten seiner Ansicht über die zweibasische Natur der Milchsäure noch an, dafs es ihm gelungen sei, aus dem Chlorpropionsäureäther durch Erhitzen mit buttersaurem Kali in alkoholischer Lösung einen neutralen Aether der zweibasischen Milchsäure zu gewinnen, welcher das sauerstoffhaltige Radical der Buttersäure enthalte. Er betrachtet diese gewifs sehr interessante Verbindung nach der Formel : $\left.\begin{matrix}(C_6H_4O_2)''\\ (C_8H_7O_2)'\\ (C_4H_5)'\end{matrix}\right\}O_4 = \left.\begin{matrix}(C_4H_5)O\\ (C_8H_7O_2)O\end{matrix}\right\}\,.\,(C_6H_4O_2)O_2$ zusammengesetzt. Ueber ihr chemisches Verhalten hat Wurtz bis jetzt nur mitgetheilt, dafs sie beim Erhitzen mit kaustischem

Kali in einer hermetisch verschlossenen Röhre Alkohol erzeugt und dafs sich dabei zugleich auch die von dem Aethyloxyd getrennte Milchbuttersäure : $\left.\begin{matrix}(C_6H_4O_2)'' \\ (C_8H_7O_2)' \\ H\end{matrix}\right\}O_4$ zu spalten scheine.

Wenn die Verbindung diese Zusammensetzung hätte, so würde sie bei jener Zersetzung durch Alkalien oder durch Kochen mit Säuren, analog dem Verhalten der Benzoëmilchsäure, in Buttersäure und Milchsäure zerfallen. Ich meine jedoch, dafs sie eine ganz andere Zusammensetzung hat und dafs sie andere Zersetzungsproducte liefert. Ich halte sie für den Aether einer Propionsäure, welche ein Atom Wasserstoff durch ein Atom des Buttersäureradicals : $(C_6H_7)C_2O_2$ substituirt enthält, in welchem letzteren wiederum ein Atom Wasserstoff durch HO_2 ersetzt ist. Es ist also, wenn man ihr einen der Zusammensetzung entsprechenden Namen geben will, Oxybutyroxylpropionsäureäther :

$$C_4H_5O \,.\, C_4\left\{\begin{matrix} H_4 \\ \left(C_6\left\{\begin{matrix}H_6 \\ HO_2\end{matrix}\right.\right)C_2O_2\end{matrix}\right\}[C_2O_2],\, O.$$

Durch diese Zusammensetzungsweise reiht sich die Oxybutyroxylpropionsäure, wie auch Wurtz bemerkt hat, nur in anderem Sinne, an die Benzomilchsäure, Benzoglycolsäure und die analog constituirte Hippursäure :

$$HO.C_{12}\left\{\begin{matrix} H_4 \\ \left(C_4\left\{\begin{matrix}H_4 \\ HO_2\end{matrix}\right.\right)C_2O_2\end{matrix}\right\}[C_2O_2],\, O$$ Oxypropioxylbenzoësäure (Benzomilchsäure).

$$HO.C_{12}\left\{\begin{matrix} H_4 \\ \left(C_2\left\{\begin{matrix}H_2 \\ H_2N\end{matrix}\right.\right)C_2O_2\end{matrix}\right\}[C_2O_2],\, O$$ Amidoacetoxylbenzoësäure (Hippursäure).

$$HO.C_{12}\left\{\begin{matrix} H_4 \\ \left(C_2\left\{\begin{matrix}H_2 \\ HO_2\end{matrix}\right.\right)C_2O_2\end{matrix}\right\}[C_2O_2],\, O$$ Oxyacetoxylbenzoësäure (Benzoglycolsäure).

$$HO.C_4\left\{\begin{matrix} H_4 \\ \left(C_6\left\{\begin{matrix}H_6 \\ HO_2\end{matrix}\right.\right)C_2O_2\end{matrix}\right\}[C_2O_2],\, O$$ Oxybutyroxylpropionsäure.

Wie erstere beim Kochen mit verdünnter Salzsäure sich in Benzoësäure und Milchsäure, resp. Amidoessigsäure (Glycocoll) und Oxyessigsäure spalten, so wird auch die Oxybutyrylpropionsäure, welche in jenem von Wurtz entdeckten Aether enthalten ist, in Propionsäure und Oxybuttersäure zerfallen :

$$\underbrace{HO \cdot C_4\left\{\begin{matrix} H_4 \\ \left(C_6\left\{\begin{matrix} H_6 \\ HO_2 \end{matrix}\right.\right)C_2O_2 \end{matrix}\right\}[C_2O_2], O}_{\text{Oxybutyroxylpropionsäure}} + 2\,HO$$

$$= \underbrace{HO \cdot (C_4H_5)[C_2O_2], O}_{\text{Propionsäure}} + \underbrace{HO \cdot \left(C_6\left\{\begin{matrix} H_8 \\ HO_2 \end{matrix}\right.\right)[C_2O_2], O}_{\text{Oxybuttersäure.}}$$

Es ist abzuwarten, in wie weit die Versuche, mit denen Wurtz eben beschäftigt ist, diese Vermuthung bestätigen werden.

Ich glaube durch vorstehende Beleuchtung der von Wurtz für seine Ansicht über die Constitution und Basicität der Milchsäure beigebrachten Argumente dargethan zu haben, dafs keine Thatsache vorliegt, welche dieselbe wirksam unterstützt oder überhaupt zu ihren Gunsten spricht. Die neu entdeckten Verbindungen, welche Wurtz für seine Meinung geltend macht, sind, wie ich gezeigt habe, auch einer anderen Auffassung fähig, und die zu erwartenden weiteren Untersuchungen von Wurtz werden lehren, ob sie nicht vielmehr, wie ich vermuthe, grade seine Ansicht widerlegen.

Ich lasse zum Schlusse hier eine Zusammenstellung der Verbindungen folgen, die wir als einfache Abkömmlinge der Propionsäure kennen :

$HO \cdot (C_4H_5)[C_2O_2], O$	Propionsäure.
$HO \cdot \left(C_4\left\{\begin{matrix} H_4 \\ Cl \end{matrix}\right.\right)[C_2O_2], O$	Chlorpropionsäure.
$HO \cdot \left(C_4\left\{\begin{matrix} H_4 \\ H_2N \end{matrix}\right.\right)[C_2O_2], O$	Amidopropionsäure (Alanin).
$HO \cdot \left(C_4\left\{\begin{matrix} H_4 \\ HO_2 \end{matrix}\right.\right)[C_2O_2], O$	Oxypropionsäure (Milchsäure).
$HO \cdot C_4\left\{\begin{matrix} H_4 \\ C_4H_5O_2 \end{matrix}\right\}[C_2O_2], O$	Oxyäthylpropionsäure.
$HO \cdot C_4\left\{\begin{matrix} H_4 \\ \left(C_6\left\{\begin{matrix} H_6 \\ HO_2 \end{matrix}\right.\right)C_2O_2 \end{matrix}\right\}[C_2O_2], O$	Oxybutyroxylpropionsäure.

Diesen schliefsen sich noch an das :

$(C_4H_5)[C_2O_2]$, Cl	Propioxylchlorid.
$\left(C_4\left\{\begin{matrix}H_4\\Cl\end{matrix}\right.\right)[C_2O_2]$, Cl	Chlorpropioxylchlorid.
$\left.\begin{matrix}(C_4H_5)[C_2O_2]\\H_2\end{matrix}\right\}N$	Propioxylamid.
$\left.\begin{matrix}\left(C_4\left\{\begin{matrix}H_4\\C_4H_5O_2\end{matrix}\right\}\right)[C_2O_2]\\H_2\end{matrix}\right\}N$	Oxyäthylpropioxylamid.

Ich habe S. 233 die Meinung ausgesprochen, dafs alle Aminsäuren unter dem Einflufs von kochender Natronlauge in Ammoniak und ein Natronsalz der primären Säuren zerfallen. Damit stimmt allerdings das Verhalten des Glycocolls, Alanins, der Amidobenzoësäure u. s. w. nicht überein, die von einigen Chemikern als Aminsäuren betrachtet werden. Ich bin der Meinung, dafs die genannten Verbindungen, abgesehen davon, dafs sie durch ihre Bildungsweise und ihr chemisches Verhalten überhaupt sich von den Aminsäuren wesentlich unterscheiden, eben defshalb auch nicht als Aminsäuren angesprochen werden dürfen, weil sie durch kochende wässerige Alkalien nicht verändert werden. Sie sind, was ich für vollständig erwiesen erachte, nicht Aminsäuren, sondern Amidosäuren, Derivate einbasischer Säuren, welche im Radical ein Atom Wasserstoff durch ein Atom Amid ersetzt enthalten, und verdanken eben diesem Amid die deutlich basischen Eigenschaften, die sie fähig machen, sich mit starken Säuren zu Salzen zu vereinigen.

Wie beim Anilin bekanntlich der basische Character mit jedem Atom Chlor, welches in die Verbindung eintritt, mehr und mehr abnimmt, zuletzt ganz verschwindet, so sehen wir umgekehrt die Acidität einer Säure sich vermindern, und die Säure sogar basische Eigenschaften erlangen, wenn für Wasserstoff Amid in dieselbe eintritt. Auch indifferente Körper werden auf diese Weise zu wahren Basen. Wir

sehen diefs deutlich an den amidirten Derivaten des sog. Sulfobenzids, desjenigen Abkömmlings der zweibasischen Schwefelsäure, welcher die beiden extraradicalen Sauerstoffatome durch zwei Atome Phenyl substituirt enthält.

Die Schwefelsäure, welche ihre Dibasicität den beiden extraradicalen Sauerstoffatomen verdankt, wird zu einer schwächeren einbasischen Säure, wenn das eine Sauerstoffatom durch ein heterogenes Radical, z. B. Phenyl, substituirt ist :

$2\,HO . [S_2O_4], O_2$ Schwefelsäure

$HO . [S_2O_4] \left\{ \begin{matrix} C_{12}H_5 \\ O \end{matrix} \right.$ Phenylschwefelsäure;

sie geht in einen indifferenten Körper über, wenn beide Sauerstoffatome durch Phenyl ersetzt werden :

$[S_2O_4] \left\{ \begin{matrix} C_{12}H_5 \\ C_{12}H_5 \end{matrix} \right.$ Sulfobenzid.

Die Verbindung erlangt Basicität und die Eigenschaften eines Monoamins, wenn das eine Atom Phenyl zu Amidophenyl wird; sie verhält sich wie ein Diamin, wenn zwei Atome Amidophenyl die Stelle der primären beiden extraradicalen Sauerstoffatome einnehmen :

$[S_2O_4] \left\{ \begin{matrix} (C_{12}H_5) \\ \left(C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_4 \\ H_2N \end{matrix} \right. \right) \end{matrix} \right\} . HCl$ Amidosulfobenzid-Chlorwasserstoff

$[S_2O_4] \left\{ \begin{matrix} \left(C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_4 \\ H_2N \end{matrix} \right. \right) \\ \left(C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_4 \\ H_2N \end{matrix} \right. \right) \end{matrix} \right\} . 2\,HCl$ Diamidosulfobenzid-Dichlorwasserstoff.

Sauerstoff und Amidophenyl, wie überhaupt derartige amidirte Radicale, erzeugen mit einem zweiatomigen Säureradical Verbindungen von ganz entgegengesetztem chemischem Character, ersterer Säuren, letztere Basen, und zwar je nach der Zahl der Sauerstoff- resp. Amidophenylatome, jener ein- und zweibasische Säuren, diese ein- und zweisäurige Basen.

In dem Abkömmling der Schwefelsäure, welcher noch eines der beiden extraradicalen Sauerstoffatome besitzt, das

zweite aber durch Amidophenyl substituirt enthält, wie in der Amidophenylschwefelsäure : $HO . [S_2O_4] . \left\{ \left(C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_4 \\ H_2N \end{matrix} \right. \right) \atop O \right.$, überwiegt noch schwach der saure Character. Bei anderen analog zusammengesetzten Verbindungen mit schwächerem Säureradical, z. B. in der Amidophenylkohlensäure (Amidobenzoësäure) : $HO . [C_2O_2] . \left\{ \left(C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_4 \\ H_2N \end{matrix} \right. \right) \atop O \right.$, halten sich die sauren und basischen Eigenschaften das Gleichgewicht. Letztere ist den starken Basen gegenüber eine Säure, den Säuren gegenüber eine Basis.

Jenes Amido- und Diamidosulfobenzid lassen sich allerdings auch noch anders formuliren und zwar als Monoamine und Diamine darstellen, allein ihre Bildungsweise und gerade ihre Aehnlichkeit mit den Amidosäuren scheinen mir dieser Auffassung entschieden zu widersprechen.

XII. Vermischte Notizen.

---

1) *Ueber die Zerlegung der Kohlensäure durch glühendes metallisches Kupfer.*

Vor einiger Zeit theilte Limpricht die Beobachtung mit, dafs die Kohlensäure von glühendem metallischem Kupfer zu Kohlenoxyd reducirt werde. Bei der Wichtigkeit der Sache für die organische Analyse stickstoffhaltiger Verbindungen wiederholte Lautemann jene Versuche und fand*), dafs blanke

---

*) Diese Annalen CIX, 301.

Kupferdrehspähne diese Eigenschaft nicht besitzen, dafs aber schwammiges, durch Reduction von gekörntem Kupferoxyd mittelst Wasserstoff dargestelltes Kupfer die Kohlensäure zerlegt. Derselbe glaubte hieraus den Schlufs ziehen zu dürfen, dafs es die poröse Beschaffenheit des eine grofse Oberfläche darbietenden schwammigen Kupfers sei, welche die Zersetzung der Kohlensäure begünstige. — Andererseits fand Perrot*), dafs nur das unreine, etwas Eisen oder Zink enthaltende, nicht aber reines Kupfer fähig sei, die Kohlensäure bei Glühhitze zu Kohlenoxyd zu reduciren. — Lautemann hat sich hierdurch veranlafst gesehen, seine früheren Versuche wieder aufzunehmen, und Folgendes beobachtet.

Wird reines metallisches Kupfer (aus Kupfervitriollösung durch Uebersättigen mit Ammoniakflüssigkeit, Eindampfen der abfiltrirten Flüssigkeit zur Trockne und Schmelzen des Rückstandes mit kohlensaurem Natron gewonnen) in Salpetersäure gelöst, die Lösung zur Trockne gebracht und der Rückstand stark geglüht, so hat man reines körniges Kupferoxyd, welches beim Erhitzen im Wasserstoff ein fein zertheiltes, schwammiges Kupfer liefert. Dasselbe wurde vor dem Versuche ein paar Stunden lang im Wasserbade erwärmt, um allen adhärirenden Wasserstoff auszutreiben, und dann, wie bei den früheren Versuchen, in einem langsamen Strom von Kohlensäure geglüht. Es fand *keine Zersetzung* der Kohlensäure statt, woraus folgt, dafs dieselbe, wo sie eintritt, nicht blofs durch die poröse Beschaffenheit, sondern durch die Unreinigkeiten des Kupfers veranlafst wird. Das zu den früheren Versuchen von Lautemann benutzte schwammige Kupfer, welches die Zerlegung der Kohlensäure bewirkte, war aus gewöhnlichem Kupferhammerschlag durch Oxydirung

*) Diese Annalen CIX, 304.

mit Salpetersäure und Reduction der geglühten Masse mit Wasserstoff bereitet.

---

2) *Verhalten der wasserfreien Phosphorsäure.*

Wenn man annimmt, dafs in der dreibasischen Phosphorsäure drei Atome, in der einbasischen ein Atom Sauerstoff mit den beiden Radicalen (PO_2) und (PO_4) verbunden sind, so liegt es nahe, zu vermuthen, dafs in derselben Weise, wie jene ihre drei extraradicalen Sauerstoffatome gegen drei Atome Chlor vertauschen kann, auch die einbasische Phosphorsäure ein zugehörendes Oxychlorid von der Zusammensetzung : $(PO_4)Cl$ geben möchte. In dieser Absicht hat Lautemann frisch bereitete wasserfreie Phosphorsäure mit geschmolzenem, hernach rasch fein gepulvertem Chlornatrium in einer Retorte über Kohlenfeuer erhitzt. Die Zersetzung erfolgt jedoch nicht, wie vermuthet war, nach der Gleichung : $NaCl + 2\,(PO_4)O = (PO_4)Cl + NaO\,.\,(PO_4)O$, sondern es destillirt gewöhnliches Phosphoroxychlorid $(PO_2)Cl_3$ mit 110° C. Siedetemperatur über. Die einbasische Phosphorsäure scheint demnach bei jener Reaction eine Umlagerung der elementaren Bestandtheile zu erleiden und sich im Augenblicke der Zersetzung in dreibasische Phosphorsäure zu verwandeln.

Lautemann hat bei dieser Gelegenheit die Beobachtung gemacht, dafs die wasserfreie Phosphorsäure ziemlich leicht flüchtig ist, und nicht, wie Davy angegeben hat, erst bei einer der Weifsglühhitze nahe liegenden Temperatur, sondern schon beim Erhitzen durch die Flamme einer gewöhnlichen Weingeistlampe in einem Reagensröhrchen vollständig sublimirt, mit Ausnahme desjenigen kleinen Theils, welcher mit den Bestandtheilen des Glases in Verbindung geht.

---

3) *Darstellung von Jodäthyl.*

Folgende ist nach Lautemann's Versuchen die kürzeste und ergiebigste Methode zur Darstellung von Jodäthyl.

Man übergiefst in einer geräumigen tubulirten Retorte 500 Grm. Jod mit der gleichen Gewichtsmenge absoluten oder 95grädigen Alkohols, taucht die Retorte in einen Eimer mit kaltem Wasser und trägt durch den Tubulus nach und nach kleine, zuvor in Alkohol abgewaschene Stückchen Phosphor ein. Die ersten Stückchen bewirken eine sehr heftige Reaction und starke Wärmeentwickelung, wefshalb sie besonders klein sein müssen. Hat man auf diese Weise nach und nach einige Gramme Phosphor eingetragen, so erfolgt auf weiteren Zusatz desselben verhältnifsmäfsig nur noch geringe Wärmeentwickelung und man kann dann den Rest von im Ganzen etwa 50 Grm. Phosphor ziemlich rasch einbringen.

Man verbindet die Retorte sogleich mit einem kaltes Wasser enthaltenden Kühlapparat und destillirt über freiem Feuer so lange, bis das Destillat durch Wasser nicht mehr getrübt wird. Das gesammte Destillat wird nun zuerst mit alkalihaltigem, dann mit reinem Wasser geschüttelt, das ausgeschiedene Jodäthyl unter Chlorcalcium getrocknet und rectificirt. Auf diese Weise wurden von 500 Grm. Jod bei verschiedenen Versuchen 562 bis 574 Grm. Jodäthyl erhalten. Der Rechnung nach hätten 614 Grm. gewonnen werden müssen. Die Ausbeute beträgt demnach 91 bis 93 pC.

Die obigen Gewichtsmengen von Jod und Phosphor (500 Grm. Jod und 50 Grm. Phosphor) entsprechen ungefähr dem Verhältnifs von 3 At. Jod auf 1 At. Phosphor. In dem braunen Rückstand, welcher nach beendeter Destillation in der Retorte bleibt, konnte durch rauchende Salpetersäure kein Jod mehr entdeckt werden.

---

4) *Darstellung der Milchsäure.*

Die von Bensch gegebene Vorschrift *) zur Darstellung von Milchsäure leidet an verschiedenen Uebelständen. Man soll nach derselben den durch Gährung des Zuckers erhaltenen rohen milchsauren Kalk durch wiederholtes Behandeln mit Wasser und starkes Pressen reinigen und dann je ein Pfund mit $3^1/_2$ Unze Schwefelsäure zersetzen. Hierbei wird man es selten so treffen, dafs die vorgeschriebene Menge Schwefelsäure das Kalksalz genau zersetzt. Entweder wird freie Schwefelsäure oder unzersetzter milchsaurer Kalk in der Lösung enthalten sein. Im ersten Falle bildet sich bei nachheriger Neutralisation mit Zinkoxyd schwefelsaures Zink, wovon durch wiederholte Krystallisationen das milchsaure Zink nur unvollständig befreit wird. Aufserdem sind auch diese öfteren Krystallisationen, besonders wenn man mit grofsen Mengen arbeitet, ungemein lästig und zeitraubend. Ist aber das Zinksalz schwefelsäurehaltig, so geht natürlich auch Schwefelsäure mit in die Milchsäure über. — Im anderen Falle bleibt ihr leicht milchsaurer Kalk beigemengt.

Nach Lautemann's Versuchen erhält man reine Milchsäure viel leichter, wenn man mit Beibehaltung der von Bensch vorgeschriebenen Mengenverhältnisse von Zucker, Weinsäure, Milch und Käse, statt der Schlemmkreide eine äquivalente Menge Zinkoxyd (käufliches Zinkweifs) nimmt und der Mischung ungefähr $^1/_3$ Wasser mehr zufügt, als dort vorgeschrieben ist. Die Temperatur der gährenden Mischung mufs möglichst constant 40 bis 45° C. betragen und die Mischung selbst häufig umgerührt werden. Unter diesen Verhältnissen geht die Gährung eben so rasch vor sich, wie bei

---

*) Diese Annalen LXI, 175.

Anwendung von kohlensaurem Kalk; nach 8 bis 10 Tagen ist die Innenwand des Gefäfses mit schönen weifsen Krystallkrusten von milchsaurem Zink bekleidet und der süfse Geschmack ist vollständig verschwunden.

Man bringt dann den ganzen Inhalt des Gefäfses in einen kupfernen Kessel, erhitzt zum Sieden und filtrirt durch einen Spitzbeutel. Die filtrirte Flüssigkeit wird gleich weiter eingedampft, nochmals heifs filtrirt und zur Krystallisation hingestellt. Durch einmaliges Umkrystallisiren des in Menge ausgeschiedenen milchsauren Zinks erhält man das Salz blendend weifs und hinreichend rein zur Darstellung der chemisch-reinen Milchsäure.

Man löst es zu diesem Zwecke in siedendem Wasser auf, fällt das Zink mit Schwefelwasserstoff aus und dampft die vom Schwefelzink abfiltrirte saure Flüssigkeit im Wasserbade ein. Bei einer gewissen Concentration gesteht dieselbe vollständig zu einer breiigen Masse durch ausgeschiedenen Mannit, welcher dem Zinksalz immer beigemengt bleibt, und wie es scheint durch Umkrystallisiren trotz seiner gröfseren Löslichkeit nicht davon getrennt werden kann. — Um den Mannit aus der Milchsäure zu entfernen, löst man jene Masse in der möglichst geringen Menge Wasser und schüttelt diese wässerige Lösung mit einer hinreichenden Menge Aether. Letzterer nimmt daraus dann nur die Milchsäure auf, die bei nachherigem Verdunsten des Aethers rein zurückbleibt. Wollte man das breiige Gemenge von Milchsäure und Mannit direct, ohne vorherigen Zusatz von Wasser, mit Aether ausziehen, so würde man eine unreine Milchsäure erhalten, da unter diesen Umständen Mannit mit aufgenommen wird.

---

5) *Electrolytische Beobachtungen.*

Leitet man einen durch vier Bunsen'sche Elemente erzeugten galvanischen Strom durch eine gesättigte wässerige Lösung von bernsteinsaurem Natron mit Anwendung von Platinplatten als Electroden, so entweicht am + Pol an der Stelle des Sauerstoffs ein Gemenge von Kohlensäure und eines brennbaren Gases, welches sich durch die eudiometrische Analyse und seine sonstigen Eigenschaften als reines *Methyloxyd* erwies.

Wird auf gleiche Weise eine concentrirte wässerige Lösung von milchsaurem Kali der oxydirenden Wirkung des galvanischen Stroms unterworfen, so zerfällt die Milchsäure, wie durch andere Oxydationsmittel, in Kohlensäure und Aldehyd. *H. Kolbe.*

Marburg, den 18. September 1859.

Ueber das Aequivalentgewicht des Lithiums; nach *J. W. Mallet* *).

Das Aequivalentgewicht des Lithiums hatte Mallet früher **) durch die Bestimmung des Chlorgehalts im Chlorlithium zu 6,95 bestimmt. L. Troost ***) hatte dann aus

*) Im Ausz. aus Sill. Am. J. [2] XXVIII, 349.

**) Diese Annalen CI, 370.

***) Ann. ch. phys. [3] LI, 108.

seiner Analyse von kohlensaurem Lithion, das aus kohlensäurehaltigem Wasser krystallisirt und bei 200° getrocknet war, gefolgert, das Aequivalentgewicht des Lithions sei kleiner, = 6,5. Mallet hat jetzt, zur Controle seiner früheren Bestimmung, ermittelt, wie viel krystallisirtes und bei etwa 27° C. getrocknetes Chlorbaryum, BaCl + 2 HO, zur Zersetzung einer bekannten Menge schwefelsauren Lithions nöthig ist. Er fand, dafs für die Zersetzung von 1 Aeq. (H = 1) wasserfreien schwefelsauren Natrons mittelst Chlorbaryum — das erst in abgewogener Menge und dann in titrirter Lösung zugesetzt wurde, bis ein weiter zugesetzter Tropfen der Lösung keine Trübung mehr in der Flüssigkeit hervorbrachte — im Mittel von zwei nahe übereinstimmenden Versuchen 121,80 Thle. (*A*) BaCl + 2 HO verbraucht wurden, und für 1 Aeq. wasserfreie schwefelsaure Magnesia in gleicher Weise 122,12 Thle. (*B*) BaCl + 2 HO (das theoretische Aequivalentgewicht von BaCl + 2 HO ist = 122,1). Es brauchten ebenso (das aus dem kohlensauren Salz mit aller Sorgfalt bereitete schwefelsaure Lithion war durch starkes Erhitzen, doch nicht bis zum Glühen, entwässert) :

3,8924 Grm. LiO, SO_3 8,6323 BaCl + 2 HO;
4,6440 „ „ „ 10,2940 „ „ „

Das Aequivalentgewicht des Lithiums berechnet sich hieraus unter Zugrundelegung des für BaCl + 2 HO empirisch gefundenen Aequivalentgewichts = *A* zu 6,92 u. 6,95, unter Zugrundelegung von *B* zu 7,07 u. 7,09. Mallet spricht sich hiernach dafür aus, dafs geradezu Li = 7 gesetzt werden kann.

Ueber die Bildung des Oxamids aus Cyan;

von *Justus von Liebig.*

In meiner Abhandlung über die Darstellung von Weinsäure aus Milchzucker habe ich bemerkt, dafs Wasser, welches mit Cyan gesättigt und mit etwas Aldehyd vermischt worden ist, sich ganz anders verhält, als die wässerige Cyanlösung für sich. Während die letztere sehr bald sich braun färbt, unter Bildung von oxalsaurem Ammoniak, Harnstoff, Blausäure und einer Paracyanverbindung, bleibt die mit Aldehyd versetzte Lösung wasserhell und setzt allmälig weifse Krusten von Oxamid ab, in welches alles Cyan überzugehen scheint; ich habe die nämliche Flüssigkeit, aus welcher sich das Oxamid abgesetzt hatte, dreimal hinter einander mit Cyangas gesättigt, ohne dafs die Wirkung des Aldehyds im mindesten geschwächt zu sein schien. Mit jeder neuen Portion Cyan, welche dazu kam, bildete sich eine entsprechende Menge Oxamid, ohne dafs die Flüssigkeit in ihrer Färbung zunahm.

Bei der Destillation der von dem Oxamid abfiltrirten Flüssigkeit verhielt sie sich gerade so, wie wenn Aldehyd und Oxamid eine Verbindung mit einander gebildet hätten, die sich in der Siedehitze zersetzt. Es erforderte nämlich ein langes Sieden, um alles Aldehyd, was sonst so leicht aus einer Mischung mit Wasser abdestillirt, abzuscheiden, und es schied sich während dem Sieden eine voluminöse Masse von fein krystallisirtem Oxamid ab, was in dieser Form ganz unähnlich dem gewöhnlichen krystallisirten erschien, allein eine Analyse zeigte, dafs es in seiner Zusammensetzung identisch damit war.

Das abdestillirte Aldehyd schien zum Theil verändert; die bei der Rectification übergehende letzte Portion besafs den starken reizenden Geruch des Acroleïns und war von ölartiger Beschaffenheit. Mit Aether vermischt und mit Ammoniak gesättigt gab das abdestillirte Aldehyd Krystalle von Aldehydammoniak und zugleich eine schwere syrupartige sich von dem Aether abscheidende Flüssigkeit. Beim Abdampfen der Flüssigkeit, aus der sich das Oxamid abgesetzt hatte, blieb ein weifser krystallinischer Rückstand in geringer Menge, welcher zum grofsen Theil aus oxalsaurem Ammoniak bestand; dieses Salz liefs sich durch Digestion mit kohlensaurem Kalk im Wasserbade leicht entfernen und es blieben dann in der rückständigen Flüssigkeit eine in Alkohol lösliche und zwei darin unlösliche Substanzen; von den beiden letzteren war die eine in Wasser schwerlöslich, von unter dem Mikroscope deutlich erkennbaren schönen durchsichtigen Krystallen, es war aber zu wenig, um ihre Natur oder ihre Identität mit Allantoïn zu ermitteln.

Die Wirkung des Aldehyds in dieser Bildung des Oxamids giebt in Beziehung auf die Erzeugung organischer Verbindungen überhaupt mancherlei Stoff zum Nachdenken; durch seine Gegenwart oder Mitwirkung spaltet sich offenbar das Cyan, indem es sich mit 2 und mit 4 Aeq. Wasser einerseits zu oxalsaurem Ammoniak, andererseits zu Oxamid umsetzt, während jede andere Richtung der Affinität des Cyans für sich, seine Anziehung z. B. zum Wasserstoff oder Sauerstoff des Wassers völlig unterdrückt zu sein scheint.

Titan - Aluminium.

Um metallisches Titan vielleicht in krystallisirter Form zu erhalten, wurde ein Gemenge von Titansäure und Kryolith mit einem Stück Aluminium zusammengeschmolzen. Der Kryolith sollte die Bildung von Fluortitan veranlassen. Als leicht schmelzender und die Durchbohrung des Thontiegels verhindernder Flufs wurde ein Gemenge aus gleichen Aequivalenten Chlorkalium und Chlornatrium zugesetzt. Das beste Resultat wurde erhalten, als 10 Grm. Titansäure, 30 Kryolith, 30 Flufs und 5 Aluminium ungefähr eine Stunde lang einer guten Silberschmelzhitze ausgesetzt wurden.

Das Aluminium, das sich beim Zerschlagen des Tiegels in einer porösen, schwarz und bläulich gefärbten Schlacke findet, hat eine blätterige Beschaffenheit angenommen und hinterläfst bei der Auflösung in Natronlauge eine Menge metallglänzender Krystallblätter, die anfangs tombakfarben angelaufen sind, aber bei kurz dauernder Benetzung mit verdünnter Salzsäure farblos werden.

Dieser Körper ist eine Verbindung von Aluminium mit Titan und Silicium, analog der früher beschriebenen Chromverbindung *). Ob das Silicium wesentlich dazu gehört, mufs noch näher untersucht werden. Sie bildet grofse, stark glänzende, hell stahlfarbene Krystallblätter. Eine regelmäfsige Form war bis jetzt nicht zu beobachten. Ihr spec. Gewicht ist 3,3 **). Vor dem Löthrohr ist sie unschmelzbar. Beim Glühen läuft sie zuerst gelb, dann stahlblau an, ohne sich weiter zu oxydiren. In Chlorgas zum Glühen erhitzt verbrennt sie mit grofsem Glanz, unter Bildung von Titan-,

*) Diese Annalen CVI, 118.

**) Wägung von Dr. Geuther.

Silicium- und Aluminium-Chlorid, welches letztere sich sublimirt. Von Salzsäure wird sie, jedoch nur langsam, unter Entwickelung von Wasserstoffgas und Bildung von Siliciumoxyd aufgelöst. Die Auflösung ist violett, Alkalien bilden darin einen schwarzbraunen Niederschlag, der allmälig blau und zuletzt weifs wird. Von concentrirter Salpetersäure wird sie mit Heftigkeit oxydirt.

Die Bestandtheile dieses Körpers scheinen sich in verschiedenen Verhältnissen mit einander verbinden zu können, wenigstens wurde bei einem Versuche, wo Aluminium mit dem obigen Gemische bei Nickelschmelzhitze zusammengeschmolzen wurde, eine an Silicium reichere Verbindung erhalten, die bei der Auflösung in Salzsäure viel mehr Siliciumoxyd bildete und von der anderen durch die viel hellere, fast silberweifse Farbe der Krystallblätter und durch ein geringeres spec. Gewicht, nämlich nur 2,7, unterschieden war.

W.

Blatt-Aluminium.

In dem von Barreswil herausgegebenen Répertoire de Chimie appliquée, October 1859, p. 435 wird berichtet, dafs es dem Goldschläger Degousse in Paris nach Ueberwindung mancher Schwierigkeiten gelungen sei, für industrielle Zwecke Aluminium zu eben so dünnen Blättern auszuschlagen, wie Gold und Silber. Dieses Blatt-Aluminium ersetze das Blattsilber, es sei zwar nicht ganz so weifs, es sei aber haltbarer. Der Notiz ist ein Muster von solchem mit Blatt-Aluminium versilbertem Papier beigelegt, das in der That sehr schön ist und ohne Zweifel zu vielerlei Zwecken anwendbar sein wird.

Hr. Degousse hatte bereits beobachtet*), dafs dieses Blatt-Aluminium leicht verbrennbar ist und schon in einer Lichtflamme mit aufserordentlichem Glanz verbrennt. Ich habe diese Eigenschaft vollkommen bestätigt gefunden. Hält man ein Blatt in die Kante einer Spirituslampe, so brennt es in einem Moment mit glänzendem weifsem Licht ab. Erhitzt man vermittelst der grofsen Spirituslampe ein zusammengedrücktes Blatt**) in einer Glaskugel in darüber geleitetem Sauerstoffgas, so verbrennt es in einem Augenblick mit einer höchst blendenden, blitzähnlichen Lichterscheinung. Die entstehende Thonerde ist geschmolzen und so hart wie Corund. Auch sehr feiner Aluminiumdraht läfst sich auf ähnliche Weise wie ein Stahldraht in Sauerstoffgas verbrennen, jedoch setzt sich die Verbrennung nicht weit fort, weil die nächsten Theile abschmelzen, bevor sie zur Verbrennungstemperatur erhitzt sind. — Während in compacter Masse Aluminium das Wasser bei 100° wirklich nicht zu zersetzen scheint, besitzt es diese Eigenschaft in der so äufserst ausgebreiteten Form von Blatt-Aluminium. Man kann sich leicht überzeugen, dafs dieses in reinem siedendem Wasser wirklich Wasserstoffgas entwickelt, zwar nur sehr langsam, jedoch in hinreichender Menge, um gesammelt und angezündet werden zu können. Das Metall läuft dabei anfangs schwach broncefarben an. Nach mehrstündigem Kochen sind die Blättchen grofsentheils halb durchscheinend geworden, das heifst in Thonerde verwandelt. Erwärmt man nun das Metallpulver mit verdünnter Salzsäure, so wird der Rest von noch unoxydirtem Metall aufgelöst und die Thonerde bleibt in Form der Blättchen durchscheinend und selbst in der kochenden Säure unlöslich zurück. — Durch diese Oxydationsverhältnisse

*) a. a. O. November, p. 488.

**) Ein 16 Quadratzoll grofses Blatt wiegt nur 16 Milligramm.

werden also die ersten Angaben über die Eigenschaften dieses Metalls bestätigt und die Widersprüche in den späteren Angaben erklärt. Jedenfalls ist die Oxydirbarkeit des Metalls namentlich im compacten Zustand so gering, dafs sie bei den möglichen Anwendungen desselben nicht in Betracht kommen kann. *W.*

Analyse der Schuppen vom Gürtelthier;

von Prof. *Wilh. Wicke.*

Ueber den Bau der Haut des Gürtelthieres, Dasypus sexcinctus, hat Prof. Hermann Meyer in Müller's Archiv, Jahrg. 1848, S. 226 eine ausführliche Arbeit geliefert. Wir verweisen für eine genaue Instruction auf die Abhandlung selbst und benutzen aus derselben nur folgende Angaben.

„Das Eigenthümliche, welches der Bau der Haut des Gürtelthiers zeigt, besteht darin, dafs in einen Theil der Lederhaut Knochenplättchen eingesenkt sind, welche, theilweise zu einem festen *Panzer* verbunden, dem Thiere eine schützende Hülle gewähren, theilweise zu, gegen einander beweglichen *Gürteln* angeordnet, Beweglichkeit neben dem Schutze gestatten. Der Anordnung dieser Knochenplättchen entspricht eine Umwandlung der Epidermis zu regelmäfsig angeordneten Hornschuppen.

„Je nachdem man die Sache ansehen will, kann man eine verschiedene Anzahl von Hautschichten annehmen. Die Knochenplättchen sind nämlich ganz von allen Seiten von der Substanz der Lederhaut umgeben. Man kann demnach entweder die Lederhaut mit den eingesenkten Knochenplättchen als eine und die als Hornschuppen auftretende Epidermis-

schichte als die zweite Schicht ansehen, — oder man nimmt als erste Schicht die Lederhaut unter den Knochenplättchen an, als zweite die Knochenplättchen, als dritte die Lederhaut über den Knochenplättchen mit einem dünnen Papillarkörper und als vierte die Hornschuppen.“

Die histologische Bedeutung dieser Plättchen als *Knochen*plättchen hat auch die chemische Analyse bestätigt.

Das Material für die Untersuchung verdanke ich Herrn Dettmers in Oldenburg. Die Plättchen waren den Schwanzgürteln entnommen. Sie verhalten sich beim Einäschern wie Knochen. Unter Beibehaltung der Form bekommt man ziemlich bald eine schneeweifse Asche, die noch fest zusammenhält. Der Aschengehalt der völlig trockenen Schuppen beträgt 57 pC. Das Gewicht einer einzelnen Schuppe, ebenfalls in trockenem Zustande, macht durchschnittlich 0,15 Grm. aus. Möglichst zerkleinert und anhaltend mit Wasser gekocht erhält man Leim.

Die Asche hat folgende Zusammensetzung :

Phosphorsaurer Kalk	85,326
Phosphorsaure Magnesia . .	1,187
Kohlensaurer Kalk	11,749
Schwefelsaurer Kalk	0,376
Kieselsäure	0,288
Eisenoxyd	0,648
Chlorkalium	0,562
	100,136.

Fluor konnte nicht nachgewiesen werden.

Die Analyse der Schwanzwirbelknochen hat folgendes Ergebnifs geliefert :

57,025 pC. Asche.

Zusammensetzung der Asche :

Phosphorsaurer Kalk . .	87,561 pC.
Phosphorsaure Magnesia .	2,181 „
Kohlensaurer Kalk . . .	10,359 „
Eisenoxyd	0,288 „
	100,389 pC.

Ueber einen intermediären Aether des Glycols;

von *A. V. Lourenço* *).

Bromäthylen und Glycol wirken, wenn 4 Tage lang in einem zugeschmolzenen Kolben auf 120° erhitzt, auf einander ein; es bilden sich dabei Wasser, Bromwasserstoffäther des Glycols, und eine Flüssigkeit, welche ölartig ist wie Glycerin, süfs schmeckt, gegen 245° siedet, und in Wasser, Alkohol und Aether löslich ist. Die Zusammensetzung der letzteren Flüssigkeit ergab sich aus folgenden Analysen, die mit den Präparaten von verschiedenen Darstellungen (die Siedepunkte lagen zwischen 240 und 250°) angestellt wurden :

	gefunden				berechnet	
Kohlenstoff	44,83	45,18	45,18	45,43	C_4	45,28
Wasserstoff	9,52	9,47	9,61	9,66	H_{10}	9,43
Sauerstoff	—	—	—	—	O_3	45,29.

Die hiernach sich ergebende Formel $C_4H_{10}O_3 = \left.\begin{matrix} C_2H_4 \\ C_2H_4 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_3$ findet ihre Bestätigung in der Dampfdichte; dieselbe wurde bei 311° = 3,78 gefunden, während sie sich = 3,66 berechnet.

Man kann diese Verbindung als einen intermediären Aether des Glycols betrachten und die Bildung derselben erklären gemäfs der Gleichung :

$$\underset{\text{Glycol}}{3\left\{\begin{matrix} C_2H_4 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_2} + \underset{\text{Bromäthylen}}{C_2H_4Br_2} = \underset{\text{Bromw.-Aether des Glycols}}{2\left\{\begin{matrix} \left.\begin{matrix} C_2H_4 \\ H \end{matrix}\right\} O \\ Br \end{matrix}\right.} + \underset{\text{Intermed. Aether.}}{\left.\begin{matrix} C_2H_4 \\ C_2H_4 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_3} + H_2O.$$

*) Compt. rend. XLIX, 619.

Dieser Aether steht zu dem Glycol in einer ähnlichen Beziehung, wie die s. g. Nordhäuser Schwefelsäure zu dem s. g. Schwefelsäurehydrat :

$$\left.\begin{matrix}C_2H_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_2 \qquad\qquad \left.\begin{matrix}S_2O_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$$

Glycol S. g. Schwefelsäurehydrat

$$\left.\begin{matrix}C_2H_4\\C_2H_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_3 \qquad\qquad \left.\begin{matrix}S_2O_2\\S_2O_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_3$$

Intermed. Aether Nordhäuser Säure.

Jacquelain hat mit Nordhäuser Schwefelsäure ein krystallisirtes Kalisalz erhalten, dessen Zusammensetzung $\left.\begin{matrix}S_2O_2\\S_2O_2\\K_2\end{matrix}\right\}O_3$ es aufser Zweifel setzt, dafs jene Säure eine wahre chemische Verbindung und nicht eine blofse Mischung ist.

Diese Beispiele zeigen, dafs es unter den Verbindungen zweiatomiger Alkohol- oder Säureradicale eine intermediäre Reihe giebt, die sich bildet, indem zwei Mol. des Alkohols oder der Säure unter Elimination von 1 Mol. Wasser zu einem einzigen zusammentreten; z. B. :

$$\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}C_2H_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_2\\\left.\begin{matrix}C_2H_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_2\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}C_2H_4\\C_2H_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_3 + H_2O.$$

Wenn man der Analogie nach auch auf andere Reihen schliefsen darf, so läfst sich voraussehen, dafs für die dreiatomigen Verbindungen, das Glycerin z. B., zwei intermediäre Reihen existiren, welche repräsentirt sind durch die Formeln :

$$\left.\begin{matrix}C_3H_5\\C_3H_5\\H_4\end{matrix}\right\}O_5 \quad\text{und}\quad \left.\begin{matrix}C_3H_5\\C_3H_5\\H_2\end{matrix}\right\}O_4,$$

und welche entstehen, indem zwei Mol. Glycerin unter Elimination von 1 oder von 2 Mol. Wasser zu einem einzigen zusammentreten.

Synthese des Glycols aus Aethylenoxyd und Wasser;

von *A. Wurtz* *).

Das Aethylenoxyd, welches ich durch Behandlung des einfach-salzsauren Glycoläthers mit Aetzkali erhielt**), verbindet sich direct mit Wasser unter Bildung von Glycol. Diefs geschieht, wenn man während einiger Tage Aethylenoxyd mit Wasser in einem sehr starken und zugeschmolzenen Kolben erhitzt. Das Einwirkungsproduct schmeckt süfs, und Glycol läfst sich leicht aus demselben durch fractionirte Destillation abscheiden. Wenn das Glycol übergegangen ist, steigt das Thermometer bis gegen 300°. Was gegen 250° überdestillirt, ist Nichts Anderes, als die von Lourenço entdeckte und von ihm als intermediärer Aether des Glycols bezeichnete Substanz ***). Das Glycol wie diese letztere Substanz entstehen ganz einfach durch Vereinigung von 1 Mol. Wasser mit 1 oder 2 Mol. Aethylenoxyd :

$$\underset{\text{Aethylenoxyd}}{\Theta_2H_4\Theta} + H_2\Theta = \underset{\text{Glycol}}{\Theta_2H_6\Theta_2}$$

$$2\ \underset{\text{Aethylenoxyd}}{\Theta_2H_4\Theta} + H_2\Theta = \underset{\text{Lourenço's Substanz.}}{\Theta_4H_{10}\Theta_3}$$

Das Aethylenoxyd ist darin ausgezeichnet, wie seine Einwirkungen glatt verlaufen und wie es geneigt ist, direct alle Arten von Verbindungen einzugehen.

Das Aethylenoxyd verbindet sich unter denselben Umständen, unter welchen es sich mit Wasser vereinigt, auch mit Glycol. Das Hauptproduct dieser Einwirkung ist die Substanz $\Theta_4H_{10}\Theta_3$. Aber wenn diese bei der Destillation

---

*) Compt. rend. XLIX, 813.

**) Vgl. diese Annalen CX, 125. *D. R.*

***) Vgl. daselbst CXIII, 253.

übergegangen ist, kommt noch eine sehr dicke, ganz farblose, bei etwa 290° übergehende Flüssigkeit. Diese entsteht durch das Zusammentreten von 2 Mol. Aethylenoxyd und 1 At. Glycol, und ihre Zusammensetzung ist gegeben durch die Formel $C_6H_{14}O_4$:

$$2\ C_2H_4O + C_2H_6O_2 = C_6H_{14}O_4\ ;$$

sie bildet sich in kleiner Menge auch bei der Einwirkung des Aethylenoxyds auf Wasser :

$$3\ C_2H_4O + H_2O = C_6H_{14}O_4.$$

Es können sich also 1, 2 oder 3 Mol. Aethylenoxyd mit 1 Mol. Wasser verbinden, um durch directe Synthese mehr und mehr elementare Atome in sich einschliefsende, aber doch in ihrer Molecularconstitution sehr einfache Körper zu bilden. Ich kann nachweisen, dafs alle diese Körper sich wie Alkohole verhalten. Bezeichnet man das Glycol als Aethylenalkohol, so lassen sich die beiden anderen Körper als *Diäthylenalkohol* und *Triäthylenalkohol* bezeichnen. Folgende Formeln zeigen, in welchen einfachen Beziehungen alle diese Körper unter einander stehen :

$$C_2H_6O_2 = \left.\begin{matrix}(C_2H_4)'' \\ H_2\end{matrix}\right\} O_2 \qquad \text{abgeleitet vom 2-atom. Typus} \left.\begin{matrix}H_2 \\ H_2\end{matrix}\right\} O_2$$

Glycol Aethylenalkohol

$$C_4H_{10}O_3 = \left.\begin{matrix}(C_2H_4)'' \\ (C_2H_4)'' \\ H_2\end{matrix}\right\} O_3 \qquad \text{abgeleitet vom 3-atom. Typus} \left.\begin{matrix}H_2 \\ H_2 \\ H_2\end{matrix}\right\} O_3$$

Lourenço's Substanz Diäthylenalkohol

$$C_6H_{14}O_4 = \left.\begin{matrix}(C_2H_4)'' \\ (C_2H_4)'' \\ (C_2H_4)'' \\ H_2\end{matrix}\right\} O_4 \qquad \text{abgeleitet vom 4-atom. Typus} \left.\begin{matrix}H_2 \\ H_2 \\ H_2 \\ H_2\end{matrix}\right\} O_4.$$

Neue Substanz Triäthylenalkohol.

Ausgegeben den 8. Februar 1860.

1
1
r
e
n
-
t
t
s
s
n
s
l
h
f.
ai
er

ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

CXIII. Bandes drittes Heft.

Ueber die Bestimmung des Eisens durch Reduction des Oxyds;

von Dr. *Mohr*.

Die gewöhnliche Maſsbestimmung des Eisens in seinen Erzen und sonstigen Vorkommnissen beruht auf der Oxydation des Oxyduls zu Oxyd mittelst übermangansauren Kali's oder chromsauren Kali's. Dieser Bestimmung muſs nothwendig die Reduction des Oxyds zu Oxydul vorangehen, wenn das Eisen als Oxyd vorhanden ist. Sie wird gewöhnlich durch Digestion mit Zink ausgeführt, und auſser der Schwierigkeit chemisch reines d. h. eisenfreies Zink zu haben, erfordert dieselbe längere Zeit und man hat kein rechtes Zeichen, daſs wirklich die Reduction vollständig beendigt ist. Da nun das Eisen in den meisten natürlichen Erzen als Oxyd vorhanden ist, so wird die Arbeit bedeutend abgekürzt, wenn man das Eisenoxyd durch eine sichere Operation aus Oxyd zu Oxydul reduciren kann, welche zugleich die Bestimmung in sich schlieſst. Eine Methode dieser Art ist kürzlich von Prof. Dr. Scherer in der Academie zu München (am 18. Juni 1859) mitgetheilt worden, und in den gelehrten Anzeigen der

k. bayerischen Academie vom 31. August 1859 veröffentlicht worden. Der Herr Verfasser hatte die Gefälligkeit, mir einen Separatabdruck zu übermachen. Die Methode beruht auf der Reduction des Eisenoxyds durch unterschwefligsaures Natron zu Oxydul, und die Erscheinung der Vollendung der Reduction besteht darin, dafs ein einfallender Tropfen des unterschwefligsauren Natrons keine violette Färbung mehr hervorbringt, die Eisenlösung selbst aber ganz farblos geworden ist.

Diese Methode war mir nicht unbekannt, und ich hatte sie schon zu demselben Zwecke versucht, als Schönbein die eigenthümliche Wirkung der unterschwefligen Säure auf Eisenoxydsalze untersuchte, wodurch eine Flüssigkeit entsteht, welche das Indigpigment zerstört. Während nämlich weder Eisenchlorid noch unterschwefligsaures Natron die Indigauflösung verändert, entsteht durch Vermischung beider Flüssigkeiten eine dunkel gefärbte, violette Lösung, welche das Indigpigment mit grofser Kraft vollkommen zerstört, so dafs es durch keine Mittel wieder hergestellt werden kann. Schönbein brachte die dunkele Färbung mit der lichtauslöschenden Kraft des Sauerstoffs in Verbindung. Er fand, dafs die Eisenoxydsalze um so schwächere Farbe haben, je stärker ihre Säure ist, vom schwefelsauren Eisenoxyd, welches fast farblos ist, bis zur Tinte, welche eine sehr schwache Säure enthält. Da alle sauerstoffhaltige Körper, welche leicht andere oxydiren, dunkle Farben haben, wie die Oxyde der edlen Metalle, die Hyperoxyde der gemeinen und edlen Metalle, so fand er in der dunklen Färbung jenes Gemisches aus Eisenoxydsalz und unterschwefligsaurem Natron einen Anhaltpunkt für die Zerstörung des Indigs durch Oxydation, ungeachtet ein reducirender Körper zugesetzt worden war. In der That verschwindet auch nach einiger Zeit diese violette Färbung, Eisenoxyd ist dann in Oxydul reducirt und die Indiglösung wird nicht mehr zerstört. Bei der Wiederholung

dieser Versuche kam ich auch auf die Idee, das unterschwefligsaure Natron zur Reduction des Eisenoxyds anzuwenden und damit zugleich die Bestimmung zu verbinden. Meine Resultate waren jedoch nicht günstig und insbesondere war mir die Erscheinung der vollendeten Reduction nicht deutlich genug, indem ich jedesmal einen Ueberschufs von unterschwefligsaurem Natron vorfand. Nach der Publication des Herrn Prof. Scherer nahm ich die Sache, die ich früher reponirt hatte, wieder vor und erlaube mir meine desfallsigen Beobachtungen mitzutheilen.

Wenn man zu einer etwas sauren Lösung von Eisenchlorid unterschwefligsaures Natron setzt, so entsteht sogleich eine schmutzig violette Färbung. Je saurer die Flüssigkeit ist, desto rascher verschwindet diese Färbung. Geht man mit Zusatz weiter, so verschwindet die Färbung immer langsamer, und um das fernere Entstehen der violetten Farbe beobachten zu können, ist man genöthigt, längere Zeit zu warten oder etwas zu erwärmen. Wenn noch Eisenoxyd vorhanden ist, scheidet sich kein Schwefel aus und die Flüssigkeit bleibt klar.

Zu 10 CC. einer Eisenoxydlösung, welche genau 0,1 Grm. metallisches Eisen enthielt, wurde eine Lösung von $^2/_{10}$ unterschwefligsaurem Natron (24,8 Grm. im Liter) hinzugefügt und die Entfärbung durch Erwärmen beschleunigt. Gegen Ende wurde ein Tropfen Rhodankaliumlösung zugegeben und nun die Entfärbung vollendet. Es waren 27,2 CC. verbraucht. Zu dieser farbigen Flüssigkeit wurde Stärkelösung gegeben und dann Zehent-Jodlösung bis zur blauen Farbe zugesetzt. Es waren 6,6 CC. Jodlösung verbraucht worden; folglich war die Reduction des Eisenoxyds um 6,6 CC. unterschwefligsaures Natron überschritten, da beide Flüssigkeiten gleichwerthig sind.

Wiederum wurden 10 CC. der Eisenlösung entfärbt, aber jetzt nur die violette Färbung der Lösung selbst, ohne Rhodan-

kalium, zu Rathe gezogen. Es waren 27,8 CC. $^1/_{10}$ S_2O_2 + NaO verbraucht worden, und mit Stärke waren rückwärts 8,2 CC. $^1/_{10}$ Jodlösung verbraucht. 20 CC. derselben Eisenlösung erforderten 53,5 CC. $^1/_{10}$ S_2O_2 + NaO. Rhodankalium gab nun noch eine deutlich röthliche Färbung. Um auch diese zu zerstören, wurden im Ganzen 54,7 CC. $^1/_{10}$ S_2O_2 + NaO verbraucht und nun rückwärts 15 CC. Jodlösung. In allen Fällen war keine Trübung und kein Geruch nach schwefliger Säure bemerkt worden. Es geht daraus hervor, dafs, wenn die Operation nach den äufseren Erscheinungen als beendigt anzusehen ist, man mit einer ansehnlichen Menge unterschwefligsauren Natrons schon im Ueberschusse ist. Zieht man auch die rückwärts verwendeten Mengen von Jodlösung ab, so sind

1) 20,6
2) 19,6
3) 19,25

verbraucht worden, welche Zahlen nicht genügend mit einander übereinstimmen. Wenn ich auch mit Herrn Dr. Scherer über die Titerbeständigkeit des unterschwefligsauren Natrons, besonders bei Lichtabschlufs, ganz übereinstimme, so hat diefs Salz doch den Nachtheil, dafs es sich nicht zu einer Restanalyse in diesem Falle eignet, weil es von freien Säuren und bei dem unvermeidlichen Erwärmen zersetzt wird.

Ganz anders gestaltet sich die Sache, wenn man das Eisenoxydsalz erst durch Jodkalium in seiner Lösung, also richtiger durch Jodwasserstoffsäure zersetzt. Diese Zersetzung geht auch nicht augenblicklich vor sich und wird durch Verdünnung bedeutend modificirt, wie Carl Mohr in diesen Annalen CV, 54 ausführlich nachgewiesen hat. Vermeidet man die dort angegebenen ungünstigen Umstände und befördert man die Zersetzung durch eine Erwärmung bis zu 60° C., so zersetzt sich Eisenchlorid vollständig mit Jodwasserstoff

und geht in eine entsprechende Menge Jod über, die nun mit gröfster Leichtigkeit durch unterschwefligsaures Natron bestimmt werden kann. Es entsteht aldann eine Methode, welche eine Combination der Methoden von Duflos und Scherer ist.

Nach Scherer bildet sich durch Jod und Eisenchlorid Tetrathionsäure und keine Schwefelsäure. Dasselbe geschieht aber auch durch Jod allein, folglich müfsten durch beide Methoden für eine gleiche Menge Eisenchlorid auch gleiche Mengen unterschwefligsaures Natron gebraucht werden. Diefs ist nun nicht der Fall.

10 CC. Eisenoxydlösung, welche 0,1 Grm. metallisches Eisen enthielten, wurden erwärmt, dann mit Stärkelösung versetzt und darauf Jodkaliumlösung zugesetzt. Die Stärke bindet das Jod und benimmt ihm seine Flüchtigkeit, wefshalb man die Stärke immer vor dem Jodkalium zusetzt. Es wurde unter Erwärmen bis zu 60° C. zehent-unterschwefligsaures Natron zugesetzt, bis die blaue Farbe der Jodstärke nicht mehr eintrat. In 3 Versuchen wurden verbraucht :

1)	10 CC. Eisenlösung	18,7
2)	„ „ „	18,6
3)	20 „ „	37,3

Diese Zahlen sind eben so wohl constant, als auch proportional, während wir dagegen oben

1)	10 CC.	27,2 CC.	$^1/_{10}$ $S_2O_2 + NaO$
2)	„ „	27,8	„ „ „ „ „
3)	20 „	53,5	„ „ „ „ „

verbrauchten, also bedeutend gröfsere Mengen.

Nach dem System mufste 1 CC. zehent-unterschwefligsaures Natron $^2/_{10000}$ Atom oder 0,0056 Grm. Eisen entsprechen. Vergleichen wir damit die obigen Zahlen, so sind :

		nach mir	nach Scherer
1)	1 CC. $^1/_{10}$ S_2O_2	0,00535 Grm. Fe	0,00368 Grm. Fe
2)	„ „ „ „	0,00538 „ „	0,00360 „ „
3)	„ „ „ „	0,00536 „ „	0,00373 „ „

Also auch nach dem System sind die mit Jodkalium erhaltenen Zahlen absolut weit richtiger, und weit mehr untereinander übereinstimmend. Warum sie nicht vollkommen im System stehen, konnte ich vorläufig nicht untersuchen; allein die Methode ist, da sie constante und proportionale Zahlen giebt, mit Zugrundelegung einer richtigen Titerflüssigkeit auch so vollkommen brauchbar.

Um ihre Anwendbarkeit zu prüfen, wurde 1 Grm. schwefelsaures Eisenoxydul-Ammoniak mit chlorsaurem Kali oxydirt, mit Stärke und Jodkalium versetzt und nun mit unterschwefligsaurem Natron austitrirt. Es wurden 27,1 CC. davon verbraucht. Nach obigem Titer Nr. 1 ist 18,7 CC. unterschwefligsaures Natron = 0,1 Grm. Eisen, also 27,1 CC. :

nach 1) 0,1449 Grm. Fe statt 0,1428
2) 0,1457 „ „
3) 0,1452 „ „

Um nun das Princip der Reduction beizubehalten, habe ich mich nach anderen Körpern umgesehen, und hierbei das Zinnchlorür als ungemein passend gefunden.

Eisenchlorid mit überschüssiger Säure wird von Zinnchlorür zersetzt. Die gelbe Farbe der Lösung wird immer blasser und geht zuletzt ins Farblose über. Diese Reduction geschieht jedoch nicht augenblicklich, sondern erfordert eine gewisse Zeit, welche um so kürzer ist, je concentrirter die Lösungen und je wärmer sie sind. Eine Zeit lang bestehen Eisenchlorid und Zinnchlorür neben einander in derselben Lösung.

Wenn man zu der Eisenchloridlösung Stärkelösung setzt und einen Tropfen Jodkaliumlösung, so entsteht sogleich die

blaue Farbe der Jodstärke. Setzt man nun Zinnchlorür hinzu, so verschwindet die blaue Farbe der Jodstärke und die gelbe das Eisenchlorids erscheint. Letzteres kann man mit den Augen sehen, und dafs Zinnchlorür vorhanden ist, wird durch die Entfärbung der Jodstärke bewiesen. Plötzlich aber überläuft die ganze Flüssigkeit mit der blauen Farbe, und nun ist kein Zinnchlorür mehr vorhanden. Das Auftreten der blauen Farbe läfst um so länger auf sich warten, als man mehr Zinnchlorür zugesetzt hat. Diese Erscheinung eignet sich sehr gut, das Ende der Erscheinung zu beurtheilen. Auch erkennt man das Ende der Operation sehr gut auf Zusatz einiger Tropfen Rhodankaliumlösung. Dadurch wird die Farbe intensiv roth und sie verschwindet durch Zinnchlorür bis zum Farblosen.

Um die Methode auf ihre Constanz der Resultate zu beurtheilen, wurde die obige Lösung angewendet, welche im Liter 10 Grm. Eisen als Oxyd enthielt. Dazu eignet sich der Eisenoxydammoniakalaun. Sein Atomgewicht ist 482 und diese Menge enthält 2 Atom oder 56 Eisen. Es berechnet sich leicht, dafs 86,071 Grm. dieses Salzes 10 Grm. metallisches Eisen enthalten. Man löst diese Menge des Salzes in einer Literflasche, setzt etwa 100 CC. reine Salzsäure zu und füllt bis zur Marke an. Ohne den Zusatz von Salzsäure trübt sich die Flüssigkeit mit Zinnchlorür. Mit dieser Flüssigkeit bestimmt man den Titer der Zinnchlorürlösung.

Zu 10 CC. dieser Eisenlösung wurden 2 Tropfen Rhodankaliumlösung gesetzt, das Ganze bis zum Kochen erhitzt und nun aus einer Blaseburette verdünnte Zinnchlorürlösung gegen Ende immer langsamer zugesetzt, bis die Entfärbung vollkommen eingetreten war.

1)	10 CC.	Eisenlösung	=	9,3	CC.	Zinnlösung
2)	20 „	„	„	18,65	„	„
3)	30 „	„	„	28	„	„
4)	40 „	„	„	37,3	„	„

Aus diesen Zahlen geht hervor, dafs die verbrauchten Mengen Zinnchlorürlösung wirklich den angewendeten Mengen Eisenoxydlösung proportionirt sind.

Wenn man zu der entfärbten Flüssigkeit Stärkelösung setzt, so bringt der erste und der zweite Tropfen Jodlösung sogleich die blaue Farbe hervor. Auch Verdünnung machte keinen Unterschied.

10 CC. Eisenlösung mit 50 CC. Wasser erforderten 9,4 CC. Zinnlösung.

20 CC. Eisenlösung mit 50 CC. Wasser erforderten 18,7 CC. Zinnlösung.

Die Einwürfe, welche früher gegen das Zinnchlorür bei einer anderen Gelegenheit gemacht wurden, finden hier keine Anwendung, weil hier mit siedend-heifsen Flüssigkeiten oxydirt wird, welche keinen absorbirten Sauerstoff enthalten.

Ganz dieselben Zahlen erhielt man, wenn man statt des Rhodankaliums Jodkalium und Stärkelösung und eine Erwärmung bis zu 50 bis 60° C. anwandte.

Es erforderten :

	mit Jodkalium	mit Rhodankalium
1) 10 CC. Eisenlösung	9,4	9,4
2) 20 „ „	18,85	18,9

Demnach sind wir auf einmal in den Besitz dreier sehr guter Bestimmungsmethoden des Eisens als Oxyd gekommen.

1) Zersetzung des Eisenoxydsalzes mit Jodkalium und Salzsäure unter Stärkezusatz und Erwärmung bis zu 50 bis 60° C. und Titrirung bis die blaue Farbe nicht mehr auftritt mit unterschwefligsaurem Natron.

2) Die gleiche Behandlung und Austitrirung mit Zinnchlorür.

3) Versetzung des Eisenoxydsalzes mit Rhodankalium, Erhitzung bis zum Kochen und Austitrirung mit Zinnchlorür bis zum Farblosen.

Den Titer nimmt man in allen drei Fällen aus einer Flüssigkeit, welche im Liter 10 Grm., also im CC. 0,010 Grm. Eisen enthält. Nach der dritten Methode wurden einige Bestimmungen vorgenommen.

1 Grm. schwefelsaures Eisenoxydulammoniak mit chlorsaurem Kali oxydirt, dann gekocht und das Chlor mit einer Glasröhre ausgeblasen, erforderten unter Anwendung von Rhodankalium 13,3 CC. Zinnchlorürlösung, von welcher nach der Titerstellung an diesem Tage 28 CC. = 0,3 Grm. CC. Eisen waren. Obige 13,3 CC. entsprechen aber danach 0,1425 Grm. Eisen. Das Salz enthält bekanntlich $^1/_7$ seines Gewichts = 0,1428 Grm. Eisen.

2 Grm. desselben Doppelsalzes erforderten 26,7 CC. Zinnlösung = 0,2860 Grm. Fe. Das Salz enthält $^2/_7$ Grm. = 0,2857 Grm. Fe.

Die Oxydation des Eisenoxyduls kann man mit chromsaurem Kali, aber auch sehr sichtbar und kürzer mit künstlich bereitetem Manganhyperoxyd bewirken. Bei dem chlorsauren Kali hat man kein sichtbares Zeichen, dafs die Oxydation vollendet ist, und das riechbare Zeichen der Chlorentwickelung ist ebenso unsicher als unangenehm wahrzunehmen. Aus einer warmen Flüssigkeit, die saures Eisenoxydul enthält, entwickelt sich Chlorgas, ehe alles Oxydul oxydirt ist.

Streut man dagegen kleine Mengen Manganhyperoxyd in die salzsaure Lösung, so bleibt die gelbe Farbe des Eisenchlorids sichtbar, so lange noch Eisenoxydul vorhanden ist. So bald diefs oxydirt ist, bildet sich die dunkelolivengraue Färbung des Manganchlorids. Diese hat man nur wegzukochen, um eine Flüssigkeit zu erhalten, die keine Spur von Eisenoxydul und auch keine Reste von dem oxydirenden Körper enthält.

1 Grm. Eisendoppelsalz mit Manganhyperoxyd oxydirt erfordert mit Rhodankalium 13,4 CC. Zinnchlorür, dessen Titer

an diesem Tage 9,4 CC. = 0,1 Grm. Eisen war. Diese 13,3 CC. geben aber 0,1425 Grm. Fe,
statt 0,1428 „ „ , welche das Salz enthält.

Die Gründe zur Auswahl unter den drei vorgeschlagenen Methoden werden rein practische und öconomische sein, und werden sich bei häufiger Anwendung derselben Jedem nach seinen Bedürfnissen und Ansichten leicht ergeben.

Ueber einige Derivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_n;

von *F. Guthrie.*

Erste Abhandlung*).

Die aus gleichviel Aequivalenten Wasserstoff und Kohlenstoff (H = 1, C = 6) bestehenden Kohlenwasserstoffe, deren geschichtliches Prototyp das Aethylen ist, haben in der letzteren Zeit die Aufmerksamkeit der Chemiker in hohem Grade auf sich gezogen. Während des ersten Viertheils dieses Jahrhunderts wurde die Abscheidung von Aethylen aus Alkohol durch solche Substanzen, die eine grofse Verwandtschaft zum Wasser haben, von Manchen als ein Beweis dafür betrachtet, dafs dieser Kohlenwasserstoff das wahre Radical im Alkohol sei. Und diese Ansicht findet eine natürliche Stütze darin, dafs man, wie schon früher angegeben und in neuerer Zeit aufser Zweifel gesetzt wurde, von dem Aethylen ausgehend den Alkohol wieder durch Synthese darstellen kann.

Die Isolirung der s. g. Alkoholradicale, der Wasserstoffverbindungen der Kohlenwasserstoffe C_nH_n, und namentlich

*) Chem. Soc. Qu. J. XII, 109.

die Art wie ihre Isolirung gelang, hat den Anspruch dieser Atomgruppen, als Radicale betrachtet zu werden, in dem älteren beschränkteren Sinne dieses Wortes anerkennen lassen; aber der mit dem Worte Radical verbundene Begriff hat indessen eine weite Ausdehnung erfahren.

Um den Sinn, in welchem ich den Ausdruck Radical gebrauche, festzustellen, mag zunächst hervorgehoben werden, dafs zwischen einem zusammengesetzten Körper und den darin enthaltenen Elementen gewisse mögliche Derivate niederer Ordnung in der Mitte liegen, deren jedes ebensowohl wie die letzten Elemente selbst gleiche Berechtigung hat, als ein Radical des Körpers betrachtet zu werden. Die Zahl solcher Derivate hängt natürlich davon ab, wie complicirt der Körper zusammengesetzt oder, unter sonst gleichen Umständen, wie grofs das Aequivalentgewicht des Körpers ist.

So läfst sich aus Aethylalkohol Aldehyd, Aethylwasserstoff, Aethyl, Aethylen, Methylwasserstoff, Kohlensäure, Wasser u. a. erhalten, jede dieser Substanzen ist ein *näheres* Radical, während Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff die *entferntesten* Radicale odes Elemente des Aethylalkohols sind.

In diesem Sinne ist ein Radical Nichts Anderes als ein näheres Element oder Molecul; und wenn immer wieder ein und dasselbe Molecul auftritt, so ist hierin weniger ein Beweis dafür zu sehen, dafs es wirklich als näherer Bestandtheil da war, als dafür, dafs die physikalischen Einflüsse, von welchen es abhängt, gleichförmig da waren. Die Anordnung der Bestandtheile eines Körpers und der Ausdruck derselben durch eine Formel kann nur so lange als etwas Absolutes betrachtet werden, als solche Einflüsse unverändert sind. Aenderen sich aber die letzteren in der Art, dafs die Elemente anders geordnet zusammentreten, dann müssen auch die rationellen Formeln eine solche Aenderung in der Anordnung der Elemente anerkennen und mit den Kräften, von welchen diese

Anordnung abhängt, selbst sich ändern. Bedingt somit ein Körper die Spaltung eines zweiten zusammengesetzten Körpers in gewisse Molecule, so sind diese Molecule die Radicale des letzteren Körpers in Beziehung auf den ersteren und in Beziehung auf die physikalischen Umstände, unter welchen der chemische Vorgang statt hat.

Theils defshalb, weil die Kohlenwasserstoffe C_nH_n in diesem Sinne Radicale der Alkohole sind, theils wegen ihrer Beziehungen zu der Klasse der s. g. zweiatomigen Alkohole, deren Untersuchung so viel Licht in der organischen Chemie verbreitet hat, habe ich geglaubt, dafs jene Kohlenwasserstoffe noch genauere Untersuchungen verdienen.

Aethylen hat die Eigenschaft, sich direct mit 2 Aeq. Chlor, Brom oder Jod zu vereinigen und damit die bekannten Verbindungen $C_4H_4Cl_2$, $C_4H_4Br_2$ und $C_4H_4J_2$ zu bilden, deren erste Kenntnifs wir Deimann und seinen Genossen, Balard und Faraday verdanken. Löwig hat dann noch gezeigt, dafs die entsprechende Schwefelverbindung $C_4H_4S_2$ sich durch die Einwirkung von Einfach-Schwefelkalium auf die Verbindung $C_4H_4Cl_2$ darstellen läfst. Obgleich schon manche Derivate dieser Verbindungen erhalten worden sind, sowohl durch Substitution der salzbildenden Elemente an die Stelle von Wasserstoff, als auch durch die Elimination der Wasserstoffsäure mittelst Alkalien, ist doch die Geschichte derselben noch unvollständig; erstlich insofern die Analogie zwischen den Verbindungen des Aethylens und denen der höheren Kohlenwasserstoffe C_nH_n nur sehr unvollständig dargelegt ist, und dann insofern nur sehr wenige erfolgreiche Versuche angestellt sind, um den Character des zweiatomigen Haloïdmolecules zu ermitteln und speciell festzustellen, ob und wann eines seiner Atome, oder beide, durch ähnliche Atome oder durch ebenso functionirende Molecule ersetzt werden könne.

Die Beschreibung einiger in dieser Richtung angestellten Versuche bildet den Gegenstand der hier vorliegenden Mittheilung.

Bei der Auswahl geeigneter Kohlenwasserstoffe C_nH_n schienen Aethylen und Amylen die meiste Aussicht auf lohnende Resultate zu gewähren, theils weil sie beide sich sehr rein erhalten lassen, theils weil, da sie ziemlich weit von einander abstehende Plätze in der Reihe der Kohlenwasserstoffe C_nH_n einnehmen, der Nachweis analoger Derivate oder chemischer Veränderungen auf ähnliche Derivate oder Veränderungen für die zwei zwischenliegenden Kohlenwasserstoffe, Propylen und Butylen, hätte schliefsen lassen, während andererseits auch aus dem unähnlichen Verhalten von Aethylen und Amylen sich auf die Natur der Derivate des Propylens und des Butylens und auf das Verhalten der beiden letzten Kohlenwasserstoffe sich hätte ein Schlufs ziehen lassen.

Die Aufgabe, die ich mir zuerst stellte, war, das Aethylen und das Amylen mit einigen der bekannten oder wahrscheinlichen und theilweise in der folgenden Uebersicht zusammengestellten Verbindungen der salzbildenden Elemente zu vereinigen :

Cl_2

$ClBr$ $\quad Br_2$

ClJ $\quad BrJ$ $\quad J_2$

ClO $\quad BrO$ $\quad JO$ $\quad O_2$.

$ClCy$ $\quad BrCy$ $\quad JCy$ $\quad OCy$ $\quad Cy_2$

$\begin{cases} ClS \\ ClS_2 \end{cases}$ $\quad BrS$ $\quad JS$ $\quad OS$ $\quad CyS$ $\quad S_2$

Obgleich einige dieser Körper noch nicht dargestellt worden sind und die eigentliche Zusammensetzung anderer noch zweifelhaft ist, so läfst sich doch die Existenz von ihnen allen wohl nicht in Frage stellen. Da jedoch die Glieder der ersten oder Chlor-Reihe am vollständigsten untersucht sind

und da das Chlor ein vorzugsweises Vermögen, sich mit Kohlenwasserstoffen C_nH_n zu vereinigen, hat, so untersuchte ich zuerst das Verhalten jener Chlorverbindungen gegen Aethylen und Amylen.

Einwirkung der Chlorverbindungen des Schwefels auf Aethylen und Amylen.

Ich werde die Verbindung ClS_2 als Chlordisulfid und die Verbindung ClS oder Cl_2S_2 als Schwefelchlorid bezeichnen; es wird sich in dem Folgenden zeigen, dafs diese Nomenclatur eine Zweideutigkeit in der Benennung der Derivate dieser beiden Verbindungen vermeiden läfst.

Einwirkung des Chlordisulfids auf Amylen. — Ich liefs reines und trocknes Amylen langsam in eine 52 Grm. Chlordisulfid enthaltende Flasche tropfen, welche durch Hin- und Herbewegen in Wasser kalt erhalten wurde. Es erfolgte sofortige Verbindung unter Wärmeentwickelung, aber ohne dafs ein permanentes Gas dabei frei wurde. Amylen wurde so lange zugesetzt, bis bei dem Zufügen weiterer Mengen keine Wärmeentwickelung mehr bemerklich war. Die das so entstandene Product enthaltende Flasche wurde nun mehrere Stunden lang in einem Wasserbade auf 100° erhitzt. Es ging hierbei eine Flüssigkeit über, die ganz aus dem überschüssig angewendeten Amylen bestand, welchem nur eine geringe Spur Chlorwasserstoffsäure beigemischt war. Der Rückstand in der Flasche, dessen Farbe nun etwas dunkeler geworden war, wog 104 Grm. Das Chlordisulfid hatte sich also genau mit einem dem seinigen gleichen Gewicht Amylen, nämlich 52 Grm., verbunden. Bei einem anderen Versuch vereinigten sich 51 Grm. des Chlordisulfides mit 52,1 Grm. Amylen und bildeten 103,1 Grm. Product. Wenn sich 1 Mol. Chlordisulfid mit 1 Mol. Amylen verbindet, so würden 52 Grm. des ersteren mit 53,9 Grm. des letzteren zusammentreten und das

Gewicht des Productes 105,9 Grm. betragen; oder 51 Grm. des ersteren würden mit 52,8 Grm. des letzteren zusammentreten und ein 103,8 Grm. wiegendes Product bilden. Die bei meinen Versuchen gefundenen Zahlen zeigen, dafs nach diesem Verhältnifs die Verbindung statt hatte, da sie mit den theoretisch geforderten in so nahem Einklang stehen, als diefs bei solchen synthetischen Versuchen nur erwartet werden kann. — Die in der angegebenen Weise entstandene Substanz wurde bei dem Digeriren mit Wasser nicht im Geringsten trübe, zum Beweis, dafs alles Chlordisulfid in Verbindung getreten war. Bevor die Substanz der Analyse unterworfen wurde, suchte ich sie möglichst zu entfärben, indem ich sie in etwa dem vierfachen Gewicht Aether löste und diese Lösung mit Thierkohle digerirte; aus dem Filtrat wurde der Aether durch Erwärmen im Wasserbad ausgetrieben, der Rückstand im leeren Raum über Schwefelsäure getrocknet, und so ein Product erhalten, dessen Analyse*) die oben aus der Synthese abgeleitete Zusammensetzung $C_{10}H_{10}S_2Cl$ bestätigte:

	berechnet	gefunden
C_{10}	43,64	43,80
H_{10}	7,27	7,47
S_2	23,27	23,93
Cl	25,82	24,73.

Diese Substanz kann somit als *Amylendisulfochlorid* bezeichnet werden. Sie ist eine klare Flüssigkeit von hellgelber Farbe und Syrupconsistenz; sie ist nach allen Verhältnissen mischbar mit Aether, löslich in starkem Alkohol, namentlich

*) Bei dieser und den folgenden Analysen wurde der Chlorgehalt bestimmt durch Erhitzen der Substanz mit Aetzkalk, der Schwefelgehalt durch Erhitzen mit kohlensaurem Natron und chlorsaurem Kali, der Kohlenstoff und Wasserstoffgehalt durch Verbrennen mit Kupferoxyd.

in der Wärme, aber ganz unlöslich in Wasser. Sie schmeckt zuerst fade, dann beifsend und bitter; sie hat nur einen schwachen und zuerst nicht unangenehmen Geruch, wird aber der Luft ausgesetzt sehr übelriechend. Für sich erhitzt wird sie geschwärzt, unter Hinterlassung eines kohligen Rückstandes und unter Entwickelung von schwefelhaltigen Producten, Schwefelwasserstoff und Chlorwasserstoff. Es konnte somit weder Siedepunkt noch Dampfdichte bestimmt werden. Das spec. Gew. ist 1,149 bei 12° C.

Einwirkung des Chlordisulfids auf Aethylen. — Trocknes Aethylengas kann stundenlang bei Temperaturen, die zwischen 0 und 100° liegen, durch Chlordisulfid geleitet werden, ohne dafs bemerkbare Einwirkung statt findet; die resultirende Flüssigkeit wird durch Wasser vollständig zersetzt, und die dabei entstehenden Producte sind identisch mit denjenigen, welche reines Chlordisulfid mit Wasser giebt.

Bedenkt man indessen, mit welcher Leichtigkeit sich Amylen mit demselben Körper vereinigt, so kann nur wenig Zweifel darüber sein, dafs bei dem Zusammenbringen von Aethylen und Chlordisulfid unter erhöhtem Druck sich diese beiden Substanzen direct vereinigen und ein der oben beschriebenen Amylenverbindung analoges Product geben würden.

Einwirkung des Schwefelchlorids auf Amylen. — Es ist in Frage gestellt worden, ob der hier als Schwefelchlorid bezeichnete wenig beständige Körper, welcher Chlor und Schwefel nach gleichen Aequivalenten (SCl) enthält, wirklich eine bestimmte chemische Verbindung oder eine Mischung von S_2Cl mit dem hypothetischen Analogon der schwefligen Säure SCl_2 ist. Der Umstand, dafs dieser Körper bei der Destillation leicht Chlor ausgiebt und die hiermit in Zusammenhang stehende stetige Verminderung des Chlorgehaltes in den sich folgenden Destillaten können indessen kaum als Beweise dafür anerkannt werden, dafs dieser Körper nur ein Gemische ist; denn

unzählige Fälle kommen vor, wo Körper, welche unzweifelhaft Verbindungen nach bestimmten Proportionen sind, eine ähnliche Zersetzung und selbst bei niedrigen Temperaturen erleiden (so z. B. Chlorhydrat, Wasserstoffdisulfid u. a.*).

Das zu meinen Versuchen verwendete Schwefelchlorid wurde erhalten durch Sättigen des Chlordisulfids mit trockenem Chlorgas bei 10° und Aufsammeln des bei der Rectification dieses Productes zwischen 70 und 90° C. übergehenden Destillates.

Die Einwirkung dieses Körpers auf Amylen findet mit sehr grofser Energie statt. Bei dem Zusammenbringen dieser beiden Körper hört man ein Zischen, wie wenn wasserfreie Phosphorsäure in Wasser geworfen wird. Selbst wenn die Flüssigkeiten ganz kalt gehalten werden, entwickelt sich bei ihrer Vereinigung eine kleine Menge eines permanenten Gases. Die im Folgenden beschriebene Vorrichtung erwies sich als zweckmäfsig, diese Einwirkung beobachten und das sich entwickelnde Gas untersuchen zu lassen.

In eine in Eiswasser stehende Flasche (Fig. 2 auf Tafel I) wurden 19,6 Grm. Schwefelchlorid gebracht. Auf der Flasche steckte eine Trichterröhre mit Hahn, kugelförmiger Erweiterung und Gasentwickelungsrohr. Die kugelförmige Erweiterung der Trichterröhre wurde mit trockenem Amylen angefüllt. Dadurch, dafs der Hahn etwas gedreht wurde, kam ein Theil des Amylens in die Flasche; die hierbei sich entwickelnde Wärme und die in Folge davon eintretende Ausdehnung der in der Flasche enthaltenen Dämpfe hemmten das weitere Einfliefsen von Amylen, und das überschüssige

*) Carius (diese Annalen CVI, 294) hat in befriedigender Weise dargethan, dafs der feste Körper, welcher nach früheren Angaben sich bei der Einwirkung von Chlor auf S_2Cl bilden sollte, Sauerstoff enthält, der durch Feuchtigkeit des Chlorgases zugeführt wurde.

permanente Gas, welches durch das Amylen in Blasen austreten mufste, wurde dabei von den ihm beigemischten Dämpfen von Schwefelchlorid vollständig befreit. Auf diese Art war die Einwirkung intermittirend und sich selbst regulirend. Die Menge des sich entwickelnden Gases war indessen nur klein, und rührte von der Einwirkung des überschüssig vorhandenen Chlors auf das Amylen her. Es wird sich nämlich in dem Folgenden zeigen, dafs, wenn nicht sehr sorgfältige Vorsichtsmafsregeln in Anwendung kommen, Chlor aus dem Amylen Wasserstoff eliminirt.

Sobald als ein Ueberschufs von Amylen zugesetzt worden war, wurde die Trichterröhre weggenommen und die Flasche während einiger Stunden im Wasserbade erhitzt. Das so erhaltene Product wurde in einem Wasserbade mit verdünnter Natronlauge digerirt, dann mit Wasser gewaschen, in Aether gelöst, mit Thierkohle geschüttelt, filtrirt, in einem Wasserbade zum Verjagen des Aethers erwärmt und im leeren Raum über Schwefelsäure getrocknet. Das Product wog 31 Grm. Das Gewicht des in Verbindung eingetretenen Amylens betrug somit 11,4 Grm. (wenn die kleine Menge entwickelter Salzsäure vernachlässigt wird). Wenn 2 Mol. Schwefelchlorid sich mit 1 Mol. Amylen vereinigen, würden 19,6 Grm. Schwefelchlorid mit 13,3 Grm. Amylen 32,9 Grm. von der Verbindung bilden.

Die Analyse des in der angegebenen Weise dargestellten Körpers zeigte, dafs in der That eine solche directe Vereinigung stattgefunden hatte; sie ergab die Zusammensetzung $C_{10}H_{10}S_2Cl_2$:

	berechnet	gefunden
C_{10}	34,88	35,39
H_{10}	5,81	5,33
S_2	18,61	16,86
Cl_2	40,70	39,64.

Dieser Körper läfst sich als *Amylendichlorosulfid* bezeichnen. Sein spec. Gew. ist = 1,138 bei 14° C. Seine Farbe ist der des Disulfochlorids ähnlich, doch tiefer; sein Geruch ist durchdringender. Er ist mischbar mit Aether, löslich in heifsem Alkohol. Wie das Disulfochlorid läfst auch er sich nicht unzersetzt verflüchtigen. Wird er mit alkoholischer Kalilösung erhitzt, so entweichen flüchtige Producte, welche dieselben physikalischen Eigenschaften haben wie die unter denselben Umständen aus dem Amylendisulfochlorid entstehenden, und vermuthlich auch mit diesen identisch sind. Ich werde später die in beiden Fällen entstehenden Producte besprechen; doch mag schon hier die Thatsache hervorgehoben werden, dafs das Kali aus dem Dichlorosulfid den ganzen Chlorgehalt wegnimmt, weil daraus hervorgeht, dafs dieser Körper kein Amylendichlorid enthält; denn das letztere giebt bei der Einwirkung von alkoholischer Kalilösung die Hälfte des in ihm enthaltenen Chlors in Verbindung mit Wasserstoff ab und wird zu Fusylchlorid $C_{10}H_9Cl$ *).

Einwirkung des Schwefelchlorids auf Aethylen. — Aethylen wirkt bei weitem weniger energisch auf Schwefelchlorid ein als Amylen, so dafs es, um eine Verbindung der beiden ersten Körper einzuleiten, nöthig ist, das Aethylen auf eine möglichst grofse Oberfläche des Chlorids einwirken zu lassen. Eine gewöhnliche Kugel-Waschröhre (Fig. 3 auf Tafel I) eignet sich zu diesem Zweck sehr gut. In eine solche Röhre wurde Schwefelchlorid gebracht und trockenes Aethylengas langsam in Blasen hindurchstreichen gelassen. Die Kugel-Waschröhre wurde zuerst in kaltes Wasser eingetaucht. Wie trocken

*) Hier und in dem Folgenden werde ich die Atomgruppen C_4H_3 und $C_{10}H_9$ als *Vinyl* und *Fusyl* bezeichnen, und die Namen Acetyl und Valeryl den sauerstoffhaltigen Radicalen $C_4H_3O_2$ und $C_{10}H_9O_2$ vorbehalten.

auch das Aethylengas und wie langsam der Strom, in welchem man es hindurchleitet, sein mag, so findet doch niemals vollständige Absorption statt, da eine gewisse Menge des in dem Chlorid enthaltenen überschüssigen Chlors einen Theil des Aethylens zersetzt (wie diefs auch bei der gewöhnlichen Art der Darstellung von Aethylendichlorid der Fall ist, wenn der Ballon, in welchem die Verbindung vor sich geht, zu heifs oder zu stark beleuchtet wird) und Chlorwasserstoff entstehen läfst. Das Aethylen mufs in der Art zugeleitet werden, dafs etwa Eine Blase in jeder Secunde durch den Apparat geht. Wenn die Sättigung nahezu vollständig ist (was bei Anwendung von 2 bis 3 Unzen des Chlorids etwa nach 12 Stunden der Fall ist), so verliert die Flüssigkeit in der Kugelröhre die bisherige Farbe, indem sie aus dem Granatroth des Schwefelchlorids in das Strohgelb des Chlordisulfids übergeht; zugleich findet keine Wärmeentwickelung mehr statt. Um die Einwirkung möglichst zu vervollständigen und alles etwa entstandene Aethylendichlorid zu beseitigen, mufs die Kugelröhre in einem Wasserbad auf 100° C. erwärmt und ein rascherer Strom von Aethylengas während 1 oder 2 Stunden hindurchgeleitet werden. Doch scheint es, wenn man nicht ganz unverhältnifsmäfsig viel Zeit daran wenden will, unmöglich zu sein, alles Chlorid mit Aethylen zu verbinden, namentlich da auch die allmälig zunehmende Verdünnung des noch nicht in Verbindung getretenen Schwefelchlorids in dem flüssigen Verbindungsproduct der Ausübung seiner Verwandschaft ungünstig ist. Um das noch unverbundene Schwefelchlorid wegzubringen wurde der flüssige Inhalt der Kugelröhre in Wasser von 80° C. getropft, wiederholt und kräftig mit frischen Mengen Wasser von derselben Temperatur geschüttelt, und während einiger Tage mit verdünnter Natronlauge zusammenstehen gelassen. Das so sich ergebende Product ist eine schwere, wenig be-

wegliche und durch suspendirten Schwefel trübe Flüssigkeit. Zur Beseitigung des letzteren wurde die Flüssigkeit mit etwa dem 100fachen Volum an wasserfreiem Aether geschüttelt, aus dem Filtrat der Aether im Wasserbad verflüchtigt, der Rückstand in möglichst wenig Aether gelöst, die filtrirte Lösung zur Trockne gebracht und der Rückstand im leeren Raum über Schwefelsäure getrocknet. Die Analyse desselben ergab nahezu die Zusammensetzung $C_4H_4S_2Cl_2$:

	berechnet	gefunden
C_4	18,32	20,17
H_4	3,05	2,76
S_2	24,43	25,74
Cl_2	54,20	51,12.

Die Resultate der Analyse stimmen genügend mit der Formel $C_4H_4S_2Cl_2$ überein. Das in dieser Art gebildete Product entsteht somit durch directe Vereinigung des Schwefelchlorids mit Aethylen und ist als *Aethylendichlorosulfid* zu bezeichnen. Diese Verbindung hat fast genau dieselbe Farbe wie das Chlordisulfid. Sie riecht stechend und nicht unangenehm, dem Senföl ähnlich; sie schmeckt zusammenziehend und ähnlich wie Meerrettig. Die geringen Mengen Dampf, welche sich von ihr verbreiten, greifen die zärteren Theile der Haut, z. B. zwischen den Fingern und um die Augen, an und zerstören die Epidermis. Läfst man sie im flüssigen Zustand auf der Haut verweilen, so bildet sich eine Blase. Sie ist etwa in ihrem 50fachen Volum an siedendem Aether löslich, etwas löslich in heifsem, fast unlöslich in kaltem Alkohol und ganz unlöslich in Wasser. Für sich erhitzt wird das Aethylendichlorosulfid zersetzt, wobei Chlorwasserstoff und Schwefelwasserstoff nebst kohlenstoff- und schwefelhaltigen Körpern weggehen und ein kohliger Rückstand bleibt. Das spec. Gewicht ist = 1,408 bei 13° C.

Betrachtet man diese Verbindungen $C_{10}H_{10}S_2Cl$, $C_{10}H_{10}S_2Cl_2$ und $C_4H_4S_2Cl_2$ unter der Voraussetzung, dafs sie dem Aethylendichlorid analoge Substanzen seien, so könnte es zuerst scheinen, als ob man bezüglich ihrer rationellen Constitution zwischen zwei Ansichten freie Wahl habe. Das in der Verbindung $C_{10}H_{10}S_2Cl$ enthaltene unorganische Molecul z. B. kann als bestehend aus Schwefelchlorid und Schwefel betrachtet werden; so dafs man, unter Festhaltung der oben hervorgehobenen Analogie, die Formel entweder $C_{10}H_{10}\left\{\begin{matrix}SCl\\S\end{matrix}\right.$ oder $C_{10}H_{10}\left\{\begin{matrix}S_2\\Cl\end{matrix}\right.$, in welch letzterem Fall die zwei Molecule Schwefel eine einatomige Gruppe repräsentiren, schreiben könnte. Auch kann die Existenz solcher Verbindungen, wie $C_4H_4S_2$ als der letzteren Betrachtungsweise entgegenstehend nicht angesehen werden, denn der Schwefel ist eminent polybasisch. Aber man hat nicht in gleicher Weise freie Wahl zwischen den Formeln $C_{10}H_{10}\left\{\begin{matrix}S_2Cl\\Cl\end{matrix}\right.$ und $C_{10}H_{10}\left\{\begin{matrix}SCl\\SCl\end{matrix}\right.$ für das Amylendichlorosulfid, weil die Existenz von $C_{10}H_{10}S_2Cl$ darthut, dafs S_2Cl eine zweiatomige Gruppe ist; von den beiden oben genannten Formeln ist nur die zweite, nämlich $C_{10}H_{10}\left\{\begin{matrix}SCl\\SCl\end{matrix}\right.$ zulässig. Nimmt man nun diese an, so folgt daraus, dafs SCl einatomig ist, und hiernach wiederum mufs die Formel des Amylendisulfochlorids $C_{10}H_{10}\left\{\begin{matrix}SCl\\S\end{matrix}\right.$ und nicht $C_{10}H_{10}\left\{\begin{matrix}S_2\\Cl\end{matrix}\right.$ sein. Die rationellen Formeln der drei oben beschriebenen Verbindungen sind somit wahrscheinlich:

$C_{10}H_{10}\left\{\begin{matrix}SCl\\S\end{matrix}\right.$ Amylendisulfochlorid;

$C_{10}H_{10}\left\{\begin{matrix}SCl\\SCl\end{matrix}\right.$ Amylendichlorosulfid;

$C_4H_4\left\{\begin{matrix}SCl\\SCl\end{matrix}\right.$ Aethylendichlorosulfid.

Aber wenn auch die Formel $C_{10}H_{10}\left\{\begin{matrix}SCl\\S\end{matrix}\right.$ die rationellste *statische* Formel für das Amylendisulfochlorid ist, wird sich doch aus dem Folgenden ergeben, dafs diese Verbindung sich gegen gewisse Substanzen wie das Chlorid eines schwefelhaltigen Radicals $C_{10}H_{10}S_2$ verhält.

Das Verhalten des Aethylens gegen Schwefelchlorid ist auch insofern von Interesse, als es, wie ich glaube, einen Beweis dafür abgiebt, dafs die letztere Substanz eine wahre chemische Verbindung nach bestimmten Verhältnissen ist oder doch wenigstens keinesfalls aus Chlordisulfid und aufgelöstem Chlor besteht. Denn wäre das letztere der Fall, so würde sich ohne Zweifel das freie Chlor mit dem Aethylen vereinigen; da ich mich aber durch einen directen Versuch, wie ich ihn oben beschrieben habe, überzeugt habe, dafs Aethylen unter denselben Umständen, unter welchen sich Aethylendichlorosulfid bildet, fast ganz ohne Einwirkung auf Chlordisulfid ist, so müfste das letztere nach Beseitigung des ungebunden enthaltenen Chlors unverändert zurückbleiben; während sich das Schwefelchlorid fast vollständig mit dem Aethylen vereinigt.

Aufserdem würde bei der Synthese des Amylendichlorosulfids, wenn die eine Hälfte des Chlorgehaltes in dem Schwefelchlorid unabhängig von der anderen Hälfte eingewirkt hätte, der chemische Vorgang entsprechend gewesen sein der Gleichung :

$$2(S_2Cl + Cl) + 3(C_{10}H_{10}) = 2(C_{10}H_{10}S_2Cl) + C_{10}H_{10}Cl_2,$$

nach welcher Gleichung 19,6 Grm. des Chlorids 19,5 Grm. Amylen, anstatt 11,4 wie die Beobachtung ergab, gebraucht haben würden; welche Differenz aufserhalb der Grenzen der Versuchsfehler liegt.

Einwirkung des Ammoniaks auf Amylendisulfochlorid. — Wässeriges Ammoniak kann mit Amylendisulfochlorid stunden-

lang digerirt werden, ohne dafs eine erhebliche Einwirkung stattfindet.

Erwärmt man eine alkoholische Lösung von Amylendisulfochlorid mit einer alkoholischen Lösung von Ammoniak, so entsteht sofort ein reichlicher Niederschlag. In folgender Weise habe ich, um diesen Vorgang festzustellen, operirt. Etwa 50 Grm. des Disulfochlorids in alkoholischer Lösung wurden im Wasserbad in einer Retorte, auf welche ein das Condensirte zurückfliefsen lassender Kühlapparat aufgesteckt war, erwärmt. Aus einer wässerigen Lösung entwickeltes und nicht getrocknetes Ammoniak leitete ich durch den Tubulus ein und liefs es durch die alkoholische Flüssigkeit in Blasen aufsteigen. Nachdem Ammoniakgas während mehrerer Stunden durch die Flüssigkeit geleitet worden war, liefs ich den Inhalt der Retorte 24 Stunden lang ruhig stehen. Nach Verlauf dieser Zeit roch er stark nach Ammoniak. Die Flüssigkeit wurde dann abfiltrirt und das Ausgeschiedene mit Aether ausgewaschen. — Letzteres war ein weifses krystallinisches Pulver, welches nach dem Trocknen im leeren Raum über Schwefelsäure durch Salzsäure nicht angegriffen wurde; bei der Behandlung mit Schwefelsäure entwickelte es ohne Schwärzung Chlorwasserstoffsäure. Es erwies sich als reines Chlorammonium (gefunden wurden darin 34,84 pC. NH_4 und 65,67 pC. Cl, während sich 33,65 und 66,35 berechnen). — Die vom Chlorammonium abfiltrirte Flüssigkeit enthielt kein Schwefelammonium. Nach dem Verdunsten des Alkohols aus derselben im Wasserbad und Zusatz von Wasser schied sich eine schwere Flüssigkeit aus, die nach dem Waschen mit Wasser noch eine geringe Menge Chlor enthielt. Zur Beseitigung desselben wurde sie 5 Stunden lang in einer zugeschmolzenen Glasröhre mit einer neuen Menge alkoholischer Ammoniaklösung in einem Wasserbad auf 100° erhitzt. Hierbei bildete sich eine neue Ausscheidung von Chlorammonium.

Die Flüssigkeit wurde davon getrennt, während einiger Stunden in einer Schale im Wasserbad erhitzt und mit Wasser gefällt (so lange noch Alkohol zugegen ist, werden reichliche Mengen des Productes in Lösung gehalten; diese lassen sich vollständig mittelst wässerigen Ammoniaks ausfällen). Die ausgeschiedene schwere Flüssigkeit wurde zunächst gewaschen und mechanisch getrocknet, dann in Aether gelöst und mit Thierkohle digerirt, aus dem Filtrat der Aether im Wasserbad ausgetrieben und der Rückstand im leeren Raum über Schwefelsäure getrocknet. Derselbe ergab nun die Zusammensetzung $C_{10}H_{11}S_2O_2$:

	berechnet	gefunden	
C_{10}	50,42	51,38	51,19
H_{11}	9,25	9,14	9,13
S_2	26,89	27,15	
O_2	13,44	11,72	
(N	-—	0,82).	

Der Stickstoff ist offenbar nur als Verunreinigung anwesend, entweder in der Form von Chlorammonium oder in der von Fusylamindisulfid, welche letztere Annahme in Anbetracht des zu grofs gefundenen Kohlenstoffgehaltes wahrscheinlicher ist; jedenfalls würde der Sauerstoffgehalt bei Abwesenheit der Verunreinigung gröfser gefunden worden sein. Der hier beschriebene Körper ist *Disulfamylenoxydhydrat* $C_{10}H_{10}S_2O$. HO, und seine Bildung erfolgt entsprechend der Gleichung :

$$C_{10}H_{10}S_2Cl + NH_4O . HO = NH_4Cl + C_{10}H_{10}S_2O . HO.$$

Der dabei angewendete Alkohol wirkt nur als Lösungsmittel.

Die Bildung dieses Körpers unter den oben angegebenen Umständen, namentlich die Aufnahme von Wasser bei derselben, ist ein weiteres und instructives Beispiel von einer unter Mitwirkung von Ammoniak bewirkten Aufnahme der Elemente

des Wassers, von einer Erscheinung, die im Allgemeinen für die Bildung eines Alkohols bezeichnend ist.

Das Disulfamylenoxydhydrat ist nicht ohne Zersetzung flüchtig; bei dem Erhitzen stöfst es einen sehr widerlichen Geruch aus, schwärzt es sich und hinterläfst es einen kohligen Rückstand. Sein spec. Gew. ist = 1,049 bei 8° C. Es ist ganz klar, zähflüssig und von orangegelber Farbe. Es ist unlöslich in Wasser, aber mischbar mit Schwefelkohlenstoff, Aether und wasserfreiem Alkohol.

Alkoholische Aetzkalilösung wirkt auf Amylendisulfochlorid in ähnlicher Weise ein, wie alkoholische Ammoniaklösung.

Erhitzt man das Amylendisulfochlorid während einiger Minuten im Wasserbade mit einem Ueberschufs von alkoholischer Aetzkalilösung, so wird der ganze Chlorgehalt in der Form von Chlorkalium ausgeschieden, und unter Aufnahme von Sauerstoff und Wasser aus dem Kalihydrat wird das Amylendisulfochlorid zu Disulfamylenoxydhydrat :

$$C_{10}H_{10}S_2Cl + KO \cdot HO = C_{10}H_{10}S_2O \cdot HO + KCl.$$

Fünf Grm. des Disulfochlorids wurden auf diese Art mit alkoholischer Kalilösung behandelt, der Alkohol im Wasserbade verjagt, der Rückstand mit Wasser gewaschen und im leeren Raum über Schwefelsäure getrocknet. Derselbe ergab bei der Analyse 51,16 pC. C und 9,50 H; nach der Formel $C_{10}H_{11}S_2O_2$ berechnen sich 50,42 pC. C und 9,25 H. Das Wasser, welches zum Auswaschen gedient hatte, enthielt kein Schwefelkalium.

Wässerige Kalilösung ist, ebenso wie wässerige Ammoniaklösung, auf Amylendisulfochlorid ohne Einwirkung.

Wie das Amylendisulfochlorid durch das Oxydhydrat eines Alkalimetalles zu einem Oxydhydrat umgewandelt wird, so wird es durch ein wasserfreies Metalloxyd zu dem entsprechenden wasserfreien Oxyd. Und letzteres erfolgt selbst bei der Anwesenheit von Wasser, sofern nur das letztere

nicht in chemischer Verbindung mit dem angewendeten Oxyd enthalten ist.

Ein grofser Ueberschufs von Bleioxyd wurde mit einer alkoholischen Lösung von Amylendisulfochlorid während mehrerer Stunden im Wasserbade erhitzt, und der Alkohol in dem Mafse als er verdampfte wieder ersetzt. Sobald ein Tropfen der Flüssigkeit keinen Chlorgehalt mehr ergab, wurde eine neue Menge Alkohol zugesetzt, die Flüssigkeit abfiltrirt und das Filter mit Alkohol nachgewaschen, und die durchgelaufene Flüssigkeit eingedampft und der Rückstand im leeren Raum über Schwefelsäure getrocknet. So wurde eine fast farblose schwere Flüssigkeit erhalten, die nach dem Trocknen die Zusammensetzung $C_{10}H_{10}S_2O$ ergab :

	berechnet	gefunden
C_{10}	54,54	54,92
H_{10}	9,09	9,03
S_2	29,09	29,24
O	7,28	—

Hiernach ist diese Flüssigkeit *Disulfamylenoxyd* $C_{10}H_{10}S_2O$, und ihre Bildung beruht einfach auf der Ersetzung von Chlor durch Sauerstoff aus dem Bleioxyd :

$$C_{10}H_{10}S_2Cl + PbO = C_{10}H_{10}S_2O + PbCl.$$

Das Disulfamylenoxyd ist eine fast farblose, gelbliche, zähe, klare Flüssigkeit von ekelerregendem Geschmack und Geruch, welche sich nicht ohne Zersetzung verflüchtigen läfst. Es ist mischbar mit Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff, nicht mischbar mit Wasser; sein spec. Gewicht ist = 1,054 bei 13° C.

Es ist bemerkenswerth, dafs bei der Darstellung des Disulfamylenoxydhydrats in der oben angegebenen Weise, wenn die alkoholische Aetzkalilösung sehr concentrirt war, ein Product erhalten wurde, dessen Kohlenstoffgehalt zwischen dem des Oxydhydrats und dem des Oxyds lag. Diefs beruht

ohne Zweifel darauf, dafs sich bei der Einwirkung von Kalihydrat wirklich auch etwas wasserfreies Oxyd bildete*).

Die Differenz im electrochemisch-negativen Character des Chlors und des Schwefels in dem Amylendisulfochlorid und die in Folge dessen stattfindende Ersetzung des ersteren durch Sauerstoff, wie sie durch die oben beschriebenen Versuche dargelegt wurde, lassen es auch als möglich erscheinen, das Chlor durch eine organische Atomgruppe aus einer Verbindung, in welcher die erstere den electronegativen Bestandtheil abgiebt, zu ersetzen. Beispiele solcher Verbindungen haben wir in den s. g. Alkoholaten der Alkalimetalle, und der Entdecker des Zinkäthyls hat die Chemiker ein weiteres Beispiel aus derselben Klasse von Verbindungen kennen gelehrt.

Doch scheint die erstere der eben angedeuteten Reactionen nicht unter gewöhnlichen Umständen statt zu finden. Werden Natrium-Alkoholat und Amylendisulfochlorid zusammen erwärmt, so wirken beide mit beträchlicher Energie auf einander ein. Bei einem Versuche der Art wurde ein Ueberschufs von Natrium-Alkoholat in einem Kolben mit Amylendisulfochlorid erwärmt. Chlornatrium bildete sich; die resultirende Flüssigkeit wurde mit Wasser geschüttelt, das neu gebildete Product mittelst Aether ausgezogen, die ätherische Lösung filtrirt, eingedampft, der Rückstand gewaschen und getrocknet. Derselbe (er war frei von Chlor, und das Waschwasser enthielt keinen Schwefel) ergab eine Zusammensetzung, welche der des wasserfreien Disulfamylenoxyds näher kommt als der einer Verbindung desselben mit Aethyloxyd (die Analysen I und II sind mit Präparaten verschiedener Darstellung ausgeführt; bei der Darstellung des Materials für die Analyse II war

*) Diese Bildung eines Oxydes ohne gleichzeitige Aufnahme von Wasser stimmt mit der Thatsache überein, dafs Kalihydrat in Amylalkohol gelöst auf Jodäthyl unter Bildung von Aethylamyläther einwirkt. Vgl. diese Annalen CV, 37.

besondere Sorgfalt angewendet, dafs das Natrium-Alkoholat frei von Hydrat war) :

	berechnet $C_{10}H_{10}S_2O$	gefunden I.	gefunden II.	berechnet $C_{10}H_{10}S_2O . C_4H_5O$
C	54,54	54,78	54,85	57,15
H	9,09	9,05	8,70	10,20

Das Alkoholat eines Alkalimetalles wirkt also nicht in gleicher Weise wie ein Alkalihydrat, sofern sich das Aethyloxyd bei der Bildung des Disulfamylenoxydes nicht mit dem letzteren verbindet. Mit anderen Worten : es entsteht kein s. g. gemischter Aether. Das Alkoholat eines Alkalimetalles wirkt in derselben Weise, wie es wasserfreies Kali unzweifelhaft thun würde und wie das Bleioxyd erfahrungsgemäfs wirkt.

Wie Kalihydrat auf Amylendisulfochlorid bei Temperaturen unter 100° C. einwirkt, wurde bereits oben besprochen. Wird jedoch, nachdem diese beiden Körper bei dieser Temperatur auf sich eingewirkt haben, das Product in Gegenwart von überschüssigem Kali destillirt, so treten weitere Zersetzungen ein. Zur Feststellung derselben wurde folgendermafsen verfahren. Aetzkali wurde in Alkohol gelöst und die Lösung so weit eingedampft, dafs sie beim Erkalten erstarrte. Diese Masse wurde in eine tubulirte Retorte gebracht, an welche eine sehr gut abgekühlte Vorlage angebracht war, und bis zur vollständigen Verflüssigung erhitzt. Amylendisulfochlorid liefs ich nun aus einer Trichterröhre, die in den Tubulus eingesetzt und mit einem Hahn versehen war, zutropfen. Die Erwärmung war zuerst eine nur mäfsige, da die erste Einwirkung (Bildung von Disulfamylenoxydhydrat) schon bei niedrigeren Temperaturen vor sich geht. Dann wurde allmälig stärkere Hitze gegeben, bis der untere Theil der Retorte rothglühend war; ölige Tropfen gingen hierbei fortwährend über. Als Nichts mehr überdestillirte, wurde Wasser zuge-

setzt; die hierbei sich abscheidende leichte Flüssigkeitsschichte wurde mit Wasser gewaschen und mittelst Chlorcalcium getrocknet. Das Volum des so erhaltenen Products betrug etwa $^2/_3$ von dem der angewendeten Amylenverbindung. Bei der Rectification kam es zwischen 50 und 60° C. in's Sieden. Der Siedepunkt blieb während einiger Zeit zwischen 110 und 115° annähernd stationär, und stieg dann rasch. Es waren somit mindestens drei Flüssigkeiten gegenwärtig; glücklicherweise lagen die Siedepunkte derselben so weit auseinander, dafs eine Trennung durch fractionirte Destillation möglich war.

Der flüchtigste Theil wurde für sich rectificirt und die Vorlage sehr kalt gehalten. Eine ansehnliche Menge einer Flüssigkeit wurde erhalten, welche constant bei 39° C. siedete und bei der Analyse gleichviel Aequivalente Kohlenstoff und Wasserstoff ergab :

	berechnet	gefunden
C	85,71	84,95
H	14,29	14,48
(S	—	2,83)
(Cl	—	Spur).

Diese Flüssigkeit war somit Amylen; dafs sie Schwefel enthielt, beruhte auf der Verunreinigung mit dem zunächst zu beschreibenden, durch fractionirte Rectification nicht vollständig abzuscheidenden Körper.

Aus dem bei der ersten Rectification zwischen 110 und 115° C. Uebergegangenen wurde durch viermalige Rectification eine constant bei 112° siedende Flüssigkeit erhalten, deren Zusammensetzung sich durch die Formel $C_{10}H_9S_2$ ausdrücken läfst :

	berechnet	gefunden
C_{10}	59,40	59,33
H_9	8,91	9,84
S_2	31,68	29,29.

Diese Substanz, das *Fusyldisulfid* $C_{10}H_9S_2$, ist vollkommen farblos und klar, nach allen Verhältnissen mit Aether mischbar, löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser. Sie riecht nicht unangenehm. Ihr spec. Gewicht ist = 0,880 bei 13° C.

Die hier gegebene Analyse würde für sich allein die Zusammensetzung dieses Körpers nicht aufser Zweifel setzen. Amyldisulfid und Amylmercaptan wie auch Amylendisulfid würden bei der Analyse Zahlen ergeben, die mit den oben angeführten innerhalb der Grenzen der Versuchsfehler übereinstimmen. Meine Gründe, diesem Körper die Formel $C_{10}H_9S_2$ beizulegen, sind : *1*) sein Siedepunkt, da Amyldisulfid bei 250° siedet; *2*) das indifferente Verhalten, welches er für sich und in alkoholischer Lösung gegenüber Quecksilberoxyd und essigsaurem Bleioxyd zeigt, auf welche Substanzen Mercaptan energisch einwirkt; und *3*) dafs er eine flüchtige, in Aether und in Alkohol lösliche Flüssigkeit ist, während Amylendisulfid nicht flüchtig und in den eben genannten Lösungsmitteln unlöslich ist.

Aufser diesen beiden Producten entstehen aus dem Amylendisulfochlorid bei Einwirkung von Aetzkali bei hoher Temperatur andere flüchtige, über 112° C. siedende Producte, welche ich nicht weiter untersucht habe.

Keiner der oben beschriebenen Körper erstarrte bei — 18° C.

Weitere Angaben über einige Derivate der zwei anderen oben beschriebenen schwefel- und chlorhaltigen Verbindungen, $C_{10}H_{10}S_2Cl_2$ und $C_4H_4S_2Cl_2$, sowie über einige directe Derivate des Amylens und des Aethylens behalte ich mir für eine spätere Mittheilung vor.

Seitdem ich das Vorstehende niederschrieb, gelang es mir auch das Aethylen mit Chlordisulfid zu vereinigen, so

dafs mir kein Zweifel über die Bildung des Productes $C_4H_4S_2Cl$ bleibt. Dann kann auch kein Zweifel darüber sein, dafs dieser Körper eine Reihe von Substanzen entstehen läfst, welche den oben beschriebenen, aus der entsprechenden Amylenverbindung entstehenden analog sind.

Ueber die Einwirkung des braunen Chlorschwefels auf Elaylgas;

von *A. Niemann.*

Die Angaben, welche man in den Lehrbüchern der Chemie über das Verhalten des Elaylgases zum Chlorschwefel findet, sind nicht allein sehr dürftig, sondern auch widersprechend. So gibt Despretz*) an, der Chlorschwefel verwandele sich mit Elaylgas in eine übelriechende zähe Flüssigkeit, die weniger flüchtig als Wasser und schwierig verbrennbar sei, während Wöhler**) beobachtet hat, dafs der Halbchlorschwefel durch das Einleiten dieses Gases keine Veränderung erleidet. Ich habe defshalb einige hierauf bezügliche Versuche angestellt, deren Resultate ich im Folgenden kurz mittheile, obwohl meine Untersuchungen, bei der Schwierigkeit, gröfsere Mengen des gleich zu beschreibenden merkwürdigen Productes zu erhalten, noch sehr unvollkommen geblieben sind. Ich hoffe indefs bald Zeit zu finden, diesen Gegenstand wieder aufnehmen und zum Abschlufs bringen zu können.

Der zu diesen Versuchen benutzte braune Chlorschwefel war das direct erhaltene Product der Einwirkung des Chlors

*) Ann. chim. phys. XXI, 438.

**) Poggendorff's Annalen XIII, 298.

auf Schwefel, und mithin, nach Carius' Untersuchungen *), ein Gemenge des gelben Halbchlorschwefels S^2Cl mit dem leichtflüchtigen SCl^2. Er befand sich in einer vollkommen trockenen Retorte, in deren Tubulus eine bis auf den Boden reichende Gasleitungsröhre befestigt war, die mit einer Elaylgasentwickelung in Verbindung stand. Dieses Gas wurde aus einem mit Sand verdickten Gemenge von Weingeist und Schwefelsäure entwickelt und zur Befreiung von Aethergas und schwefliger Säure zuerst durch Schwefelsäure, dann durch Natronlauge geleitet. Endlich wurde es noch durch Schwefelsäure und Chlorcalcium von jeder Spur Feuchtigkeit befreit. So gereinigt und getrocknet trat es in mäfsigem Strome in den Chlorschwefel ein. In dem Halse der Retorte war eine gebogene Röhre befestigt, die in Wasser tauchte, theils um etwa sich entwickelnde lösliche Gase darin zurückzuhalten, theils um durch den vergröfserten Druck die Löslichkeit des Elaylgases in dem Chlorschwefel zu vermehren.

Gleich im Anfange des Hindurchleitens bemerkte ich stets das Auftreten einer geringen Menge von HS und HCl. Nach kurzer Zeit erwärmt sich der Chlorschwefel, und diese Erwärmung kann, wenn man mit gröfseren Mengen arbeitet und für Abkühlung keine Sorge trägt, sich fast bis zum Sieden steigern. Ist der Gasstrom nur mäfsig, oder schüttelt man die Retorte bisweilen, so wird das Gas auf das Vollständigste absorbirt; die Farbe des Chlorschwefels wird immer heller, bis sie zuletzt die des reinen S^2Cl angenommen hat. Dann erkaltet die Flüssigkeit allmälig und das Elaylgas geht nun unabsorbirt hindurch. Das so erhaltene Liquidum hat etwa Madeirafarbe, raucht nur wenig an der Luft und sein Geruch ist nicht der des reinen S^2Cl, sondern

*) Diese Annalen CVI, 291.

erinnert auch an Chlorkohlenstoff. Um es von dem überschüssigen Chlorschwefel zu befreien, wurde es vorsichtig und bei guter Abkühlung in verdünnte Natronlauge eingetragen, wobei sich der Schwefel als eine zähfliefsende Masse ausschied. Die überstehende neutrale oder schwach alkalische Flüssigkeit zeigt nun einen sehr eigenthümlichen, unangenehmen, an Meerrettig erinnernden, die Geruchsnerven reizenden Geruch und auf der Oberfläche findet man bisweilen kleine Oeltröpfchen.

Durch Destillation der überstehenden Salzlösung wird stets nur sehr wenig eines anfangs farblosen, aber sich rasch gelblich färbenden Oeles gewonnen. Mehr dagegen erhält man von diesem Körper, wenn man den noch halbflüssigen und ebenfalls sehr stark riechenden, ausgeschiedenen Schwefel mit Wasser wiederholt destillirt. Mit dem Wasser geht zugleich jener ölartige Körper über, der auf der Oberfläche des Destillates allmälig zu gröfseren Tropfen sich vereinigt und zu Boden sinkt. Stets aber bleibt die Ausbeute nur gering, und es scheint, als ob sich das Elaylgas überhaupt nur mit dem im braunen Chlorschwefel enthaltenen $S€l^2$ vereinige. Bei einem Versuche im Kleinen, Elaylgas auf reinen gelben $S^2€l$ einwirken zu lassen, fand keine bemerkbare Erwärmung statt und nach dem Behandeln mit Natronlauge trat jener characteristische Meerrettiggeruch nicht hervor. Daraus geht auch hervor, dafs die oben erwähnte Beobachtung Wöhler's richtig ist; Despretz aber hat wahrscheinlich sehr feuchtes Elaylgas, oder keine trockenen Apparate angewandt und ist so zu jenem Schlusse gelangt.

Eine absolute Reindarstellung dieses Körpers hat mir bisher nicht gelingen wollen, und defshalb wage ich vorläufig noch nicht, aus der unten angegebenen Analyse eine Formel abzuleiten. Der natürlichste Weg zur Reindarstellung schien der der fractionirten Destillation. Zu diesem Zwecke ver-

einigte ich das wenige mir zu Gebote stehende Material, hob das überstehende Wasser sorgfältig ab und entfernte durch Stehenlassen über CaCl die letzten Reste von Wasser.

Das nun sehr dünnflüssige, lichtbrechende, dem Meerrettigöl gleichende und mit einem ähnlichen, wenn gleich nicht so heftigen penetranten Geruche begabte Oel wurde jetzt mit eingesenktem Thermometer einer Destillation unterworfen, allein hierbei zeigte sich, dafs schon unter dem Siedepunkte, der zwischen 190 bis 200° lag, eine allmälige Zersetzung unter Schwärzung eintrat, und während eine in's Violette spielende Flüssigkeit überdestillirte, entwichen Ströme von Salzsäuregas. In der Retorte blieb eine übelriechende schwarze theerartige Masse zurück.

In Wasser ist das Oel so gut wie ganz unlöslich, obwohl dieses den Geruch des letzteren leicht annimmt. Auch in Alkohol, selbst absolutem, ist es nicht leicht löslich; am leichtesten löst es sich in Aether auf. Mit der alkoholischen Lösung habe ich einige vorläufige Reactionen angestellt, von denen sich vielleicht eine zur Reindarstellung anwenden läfst.

Mit Goldchlorid entsteht in dieser Lösung ein schmutzig ockergelber Niederschlag, der sich nach kurzer Zeit zu einer harzähnlichen rothbraunen Masse vereinigt. Bei längerem Stehen zerfällt diese Verbindung und reines krystallinisches Gold bleibt zurück. Quecksilberchlorid giebt sogleich einen starken weifsen flockigen Niederschlag. Vielleicht kann diese Verbindung dazu dienen, den Körper rein zu gewinnen. Aehnlich verhält sich salpetersaures Quecksilberoxydul; salpetersaures Silberoxyd giebt keinen Niederschlag. Selbst starke Säuren, wie concentrirte Schwefelsäure, verändern die Verbindung in der Kälte nicht; nur durch rauchende Salpetersäure wird sie unter Entwickelung rother Dämpfe zerstört und in dieser Flüssigkeit läfst sich nun Schwefelsäure nachweisen.

Die characteristischste Eigenschaft dieses Oeles ist zugleich eine sehr gefährliche. Sie besteht darin, dafs selbst die geringste Spur, die zufällig auf irgend eine Stelle der Haut kommt, anfangs zwar keinen Schmerz hervorruft, nach Verlauf einiger Stunden aber eine Röthung derselben bewirkt und bis zum folgenden Tage eine Brandblase hervorbringt, die sehr lange eitert und aufserordentlich schwer heilt, unter Hinterlassung starker Narben, — eine Wirkung, welche dieser Körper auf gleiche Weise bei verschiedenen Individuen hervorbrachte. Es ist defshalb auch beim Arbeiten mit demselben grofse Vorsicht erforderlich.

Die Analyse, aus der sich indefs, offenbar wegen ungenügender Reinheit des angewendeten Materials, keine sichere Formel ableiten läfst, ergab :

C	26,19
H	4,13
Cl	35,89
S	33,21
	99,42.

Es stimmt diese Zusammensetzung noch am besten mit der Formel $C^4H^4ClS^2$ überein und falls diese richtig wäre, liefse sich der Körper vielleicht auch durch vorsichtige Einwirkung von Chlor auf $C^4H^5S^2$ darstellen, als dessen erstes Chlorsubstitutionsproduct er betrachtet werden könnte.

Laboratorium zu Göttingen im December 1859.

Ueber den natürlichen Zusammenhang der organischen mit den unorganischen Verbindungen, die wissenschaftliche Grundlage zu einer naturgemäfsen Classification der organischen chemischen Körper;

von *H. Kolbe.*

Die organischen Verbindungen sind schon mehrfach mit den unorganischen verglichen worden. Man hat seiner Zeit das Aethylen dem Ammoniak an die Seite gestellt, die Zusammensetzung der Essigsäure mit der der Schwefelsäure verglichen und den Alkohol den unorganischen Oxydhydraten angereiht. In neuerer Zeit hat Gerhardt versucht, sogar alle Kohlenstoffverbindungen auf die Zusammensetzung von vier Typen „Wasserstoff, Chlorwasserstoff, Wasser und Ammoniak" zurückzuführen.

Ueber diesen letzten Versuch einer allgemeinen Classification der organischen Verbindungen habe ich mich schon damals, als Gerhardt zuerst damit hervortrat, ausgesprochen *). Ich unterlasse es hier, zu wiederholen, was ich a. a. O. darüber geäufsert, und bemerke nur, dafs ich mein Urtheil über jene Behandlungsweise der Chemie in keinem Punkte geändert habe. Wie wahr es ist, was ich früher bemerkt, dafs die Natur sich nicht darauf beschränke, nur Variationen auf vier Thema (jene Typen) zu machen, geht zur Genüge schon aus den unnatürlichen Anstrengungen hervor, zu denen die Nachahmer Gerhardt's sich gedrängt sehen, um das System aufrecht zu erhalten. Man hat erkannt, dafs jene vier Typen nicht ausreichen, um die grofse

---

*) Mein Lehrbuch der organischen Chemie Bd. I, 50 ff.

Anzahl organischer Verbindungen von den heterogensten Eigenschaften und der verschiedenartigsten Zusammensetzung von ihnen allein zu deriviren, und hat defshalb abgeleitete und sogar gemischte Typen*) erfunden, durch deren Handhabung die Chemie bei Einzelnen zu einem leeren Formelspiel geworden ist.

Die organischen Verbindungen sind durch jene Ableitung von vier Typen zu den unorganischen Verbindungen *künstlich* in blofs *äufserliche* Beziehungen gebracht. Es besteht aber zwischen beiden ein viel näherer *natürlicher Zusammenhang*, den man, wie mir scheint, bislang nicht gehörig beachtet hat. Dieser Zusammenhang liegt nicht etwa blofs darin, dafs die organischen Stoffe aus den nämlichen Elementen zusammengesetzt sind, wie die unorganischen, noch auch darin, dafs beide denselben chemischen Verbindungsgesetzen folgen, sondern er beruht auf verwandtschaftlichen Verhältnissen. *Die chemischen organischen Körper sind durchweg Abkömmlinge unorganischer Verbindungen und aus*

---

*) Hier ein paar Beispiele davon. Es gehören, wie in diesen Annalen CIV, 137, 139 u. 141 zu lesen ist, an :

die Oxaminsäure dem gemischten Typus :	die Methylschwefelsäure dem Typus :	die Sulfobenzoësäure dem Typus :
$\left.\begin{array}{l}\mathrm{H}\\\mathrm{H}\\\mathrm{H}\end{array}\right\}\mathrm{N}\quad \left.\begin{array}{l}\mathrm{H}\\\mathrm{H}\end{array}\right\}\Theta$	$\mathrm{H}\quad \mathrm{H}\quad \left.\begin{array}{l}\mathrm{H}\\\mathrm{H}\end{array}\right\}\Theta$	$\mathrm{H}\quad \mathrm{H}\quad \mathrm{H}\,\Theta\quad \mathrm{H}\quad \mathrm{H}\,\Theta\quad \mathrm{H}$

Das Unglaublichste ist Bd. C, S. 226 u. 228 geleistet, wo für die Zusammensetzung der Bernsteinsäure und für das Radical der Phtalsäure folgende Formeln gegeben worden :

$$\left.\frac{\mathrm{H}}{\;}\right\}\Theta\quad \mathrm{C}\left\{\begin{array}{l}\mathrm{C}\left\{\begin{array}{l}\Theta\\\Theta\end{array}\right.\\\mathrm{H}\\\mathrm{CH_3}\end{array}\right.\quad\left.\frac{\;}{\mathrm{H}}\right\}\Theta \qquad \text{und} \qquad \mathrm{C}\{\,\mathrm{C}\left\}\begin{array}{l}\mathrm{C}\left\{\begin{array}{l}\mathrm{C}\,\{\,\mathrm{H}\\\mathrm{C}\,\{\,\mathrm{H}\end{array}\right.\\\mathrm{C}\left\{\begin{array}{l}\mathrm{C}\quad\left\{\begin{array}{l}\mathrm{H}\\\Theta\end{array}\right.\\\mathrm{C}\quad\left\{\begin{array}{l}\mathrm{H}\\\Theta\end{array}\right.\end{array}\right.\end{array}\right.$$

diesen, zum Theil direct, durch wunderbar einfache Substitutionsprocesse entstanden.

Ueber die chemischen Vorgänge in den Pflanzen hat die Pflanzenphysiologie fast noch gar keine Aufschlüsse geliefert. Wir wissen zwar, dafs diese mikrochemischen Laboratorien zur Hervorbringung der so zahlreichen und mannigfaltigen organischen Verbindungen nur wenige und sehr einfache Materialien benutzen, und wenn wir von den Metalloxyden absehen, nur Kohlensäure, Wasser, Ammoniak, Schwefelsäure, Phosphorsäure und Kieselsäure verwenden; wir wissen ferner, dafs die Kohlensäure von den grünen Blättern im Sonnenlichte unter Ausgabe von Sauerstoff zersetzt und dafs dabei ihr Kohlenstoff von der Pflanze assimilirt wird, aber wir befinden uns in völliger Unkenntnifs darüber, welche Verbindungen hierbei unmittelbar aus der Kohlensäure hervorgehen. Immerhin dürfen wir indessen als gewifs annehmen, dafs die allgemeinen chemischen Pflanzenstoffe: Stärke, Zucker, Gummi, die Pflanzensäuren u. s. w., welche eben in den Pflanzentheilen angetroffen werden, wo die Zerlegung der Kohlensäure geschieht, von dieser Kohlensäure wenigstens indirect abstammen. Hierfür spricht auch chemischer Seits die Wahrnehmung, dafs die Zusammensetzung der genannten Stoffe zu der der Kohlensäure in einfacher Relation steht, so dafs man sich dieselben geradezu durch Eintritt von Wasserstoff an die Stelle eben so vieler aus einem Complex von mehreren Kohlensäureatomen eliminirter Sauerstoffatome entstanden denken kann.

Diese höchst interessanten Beziehungen hat zuerst (vor 13 Jahren) Liebig in seiner berühmten Abhandlung*) über den chemischen Procefs der Respiration dargelegt. Ich führe daraus einige Stellen an, um ins Gedächtnifs zurückzurufen,

---

*) Diese Annalen LVIII, 335 ff.

wie richtig Liebig schon damals die Beziehungen des Zuckers, des Alkohols, der Ameisensäure u. s. w. zur Kohlensäure beurtheilte.

„Denken wir uns“, sagt Liebig S. 337, „dafs aller Sauerstoff inner- und aufserhalb des Radicals der Kohlensäure ersetzt sei durch Wasserstoff, so haben wir eine der Kohlensäure analoge Kohlenwasserstoffverbindung, so wie sie wirklich in dem Sumpfgase existirt“. — Und weiter unten : „in dieser Weise kann z. B. die Ameisensäure .... betrachtet werden als Kohlensäure, in deren Radical die Hälfte Sauerstoff durch Wasserstoff ersetzt worden ist. Nicht minder einfach stellt sich unter diesem Gesichtspunkte die Zusammensetzung der am häufigsten vorkommenden organischen Säuren, der Weinsäure, Citronsäure, Aepfelsäure und Essigsäure dar“. — „Unter den neutralen Stoffen des Pflanzenreichs steht der trockene Traubenzucker in seiner Zusammensetzung der Kohlensäure am nächsten, wiewohl die Art und Weise der Anordnung seiner Elemente nach seinem chemischen Verhalten verschieden sein mufs.“

„In dem eigenthümlichen Procefs, den man mit Gährung bezeichnet, trennt sich von den Elementen des Traubenzuckers eine gewisse Menge Kohlensäure; es ist klar, dafs das andere Product der Gährung, der Alkohol, wieder einen Repräsentanten der Kohlensäure darstellen mufs.“ In der That enthält der Alkohol die nämliche Anzahl von Elementen, wie die Kohlensäure.“

Kohlensäure	Alkohol
$C_8\left\{\begin{matrix}O_8\\O_8\end{matrix}\right.$	$C_8\left\{\begin{matrix}H_{12}\\O_4\end{matrix}\right.$

„Der Zucker ist in der Pflanze entstanden aus Kohlensäure, durch Austreten von Sauerstoff und durch Eintreten von Wasserstoff an die Stelle dieses Sauerstoffs.“

Keiner der obigen Thesen hat sich bis jetzt die chemische Pflanzenphysiologie bemächtigt, hauptsächlich wohl defshalb

nicht, weil ihr von der Chemie noch nicht gehörig vorgearbeitet war. Denn um zu verstehen, wie die Kohlensäure allmälig zu Zucker oder Stärke wird, mufs man nothwendig erst wissen, welche die näheren Bestandtheile dieser Stoffe sind und welche Functionen dieselben haben. Diese Kenntnifs ist uns noch nicht erschlossen, allein die Entdeckungen der letzten Jahre haben uns dem Ziele um ein Beträchtliches näher gebracht, dadurch besonders, dafs es gelungen ist, Sauerstoff in der Kohlensäure durch Wasserstoff oder dem Wasserstoff ähnliche organische Radicale direct zu ersetzen und so aus der Kohlensäure zwar nicht gleich Zucker, aber doch solche organische Verbindungen darzustellen, welche einfache Derivate des Zuckers sind. Es ist besonders Wanklyn's Entdeckung der Umwandlung der Kohlensäure*) in Propionsäure und Essigsäure, wodurch die Ansicht, dafs die fetten und verwandten Säuren, die Aldehyde, Acetone, Alkohole u. s. w. Derivate der Kohlensäure sind, eine Hauptstütze gewinnt.

Im Anschlufs an jene Liebig'schen Ideen habe ich im Jahre 1855 auf Grund theoretischer Untersuchungen zuerst**) die Vermuthung ausgesprochen, dafs die Essigsäure Methylkohlensäure, d. i. Kohlensäure sei, welche für ein Atom Sauerstoff ein Atom Methyl enthalte, und dafs in ähnlicher Weise auch die Acetone von der Kohlensäure abzuleiten seien. Fast gleichzeitig hat Piria***) ähnliche Ideen über die Constitution der Benzoësäure, des Benzoësäure-Acetons und -Aldehyds veröffentlicht. In einer späteren Abhandlung†) habe ich jene Ansichten über die rationelle Zusammensetzung

---

*) Diese Annalen CVII, 125 ff.

**) Handwörterbuch der Chemie von Liebig, Poggendorff u. Wöhler, Art. Radicale, Bd. VI, S. 807.

***) Diese Annalen C, 104.

†) Daselbst CI, 257.

der fetten und aromatischen Säuren, Aldehyde, Acetone u. s. w. und ihre Beziehungen zur Kohlensäure weiter ausgeführt. Von der festen Ueberzeugung durchdrungen, dafs jene Verbindungen zu der Kohlensäure in den nämlichen Beziehungen stehen, wie die Kakodylsäure zur Arsensäure und das Aethylzinnoxyd zum Zinnoxyd, zweifelte ich schon damals nicht, dafs es gelingen müsse, die Kohlensäure unter günstigen Verhältnissen durch Substitution direct in die fetten Säuren umzuwandeln, und war bereits seit längerer Zeit, wie ich auch in jener Abhandlung bemerkte, in Gemeinschaft mit Frankland mit Versuchen beschäftigt, diese Umwandlung zu effectuiren. Wir benutzten dazu das Zinkäthyl, von dem wir am ehesten erwarten zu dürfen glaubten, dafs es durch Austausch seines Aethyls gegen ein Atom Sauerstoff der Kohlensäure mit dieser propionsaures Zink, oder dafs es mit Chlorkohlenoxyd Aceton erzeugen würde. Noch ehe wir indefs jene Versuchsreihe*) beendet hatten, veröffent-

---

*) Erhitzt man in einem Frankland'schen Digestor ein Gemenge von fein granulirtem Zink und trockenem pulverigem kohlensaurem Kali mit einer Mischung von Jodäthyl und Aether 18 Stunden lang auf 140 bis 170° C., so bildet sich, wie gewöhnlich, eine reichliche Menge Aethylzink. Der nach dem Abdestilliren desselben bleibende Rückstand, mit Wasser übergossen (welches daraus eine reichliche Menge Aethylwasserstoff entbindet) und dann mit einem Ueberschufs von Schwefelsäure versetzt, liefert bei nachheriger Destillation ein saures Destillat, welches neben Jodwasserstoff Propionsäure enthält. Eine kleine Menge davon, mit kohlensaurem Kali neutralisirt, gab beim Erhitzen des zur Trockne gebrachten und mit etwas arseniger Säure gemengten Salzes einen intensiven Knoblauchgeruch. — Der gröfste Theil des sauren Destillats wurde mit kohlensaurem Silberoxyd neutralisirt und darauf das abfiltrirte lösliche Silbersalz im Vacuum über Schwefelsäure zur Trockne verdampft. Von diesem trockenen Salz hinterliefsen 0,307 Grm. nach dem Glühen in einem Porcellantiegel 0,183 Grm. metallisches Silber, einem Ge-

lichte Wanklyn seine bei Gelegenheit der Entdeckung des Aethylnatriums gemachte Beobachtung über die künstliche Verwandlung der Kohlensäure in Propionsäure.

Diese Thatsache liefert den Fundamentalbeweis für die Richtigkeit meiner jetzigen Ansicht über die rationelle Zusammensetzung der Essigsäure, Propionsäure und der verwandten Säuren, und verleiht, wie mir scheint, auch den Vorstellungen über die Constitution der Aldehyde, Acetone, Alkohole und verwandter Verbindungen eine feste Stütze, welche ich im Bewufstsein ihrer Richtigkeit in meinem Lehrbuch der organischen Chemie anticipirte, ehe noch jener Beweis beigebracht war. — Ich will dieselben hier ausführlicher darlegen.

Von der Kohlensäure und dem Kohlenoxyd derivirende organische Verbindungen.

Wenn in der Kohlensäure eines der vier Sauerstoffatome gegen ein Atom Wasserstoff ausgetauscht wird, so resultirt die Ameisensäure, und wenn in analoger Weise noch zwei andere Sauerstoffatome durch Wasserstoff ersetzt werden, so entsteht Methyloxydhydrat:

$$C_2O_4 \qquad HO . C_2\begin{cases}H\\O_3\end{cases} \qquad HO . C_2\begin{cases}H_3\\O.\end{cases}$$

---

halt an 59,6 pC. Silber entsprechend. Das propionsaure Silberoxyd enthält 59,7 pC. Silber.

Beim Erhitzen oder beim Uebergiefsen mit starker Säure verbreitet das Salz einen starken Geruch nach Propionsäure. Auch krystallisirt dasselbe beim Verdunsten eines Tropfens der gesättigten wässerigen Lösung unter dem Mikroscop ganz in der Form des propionsauren Silberoxyds.

Feste, mit kohlensaurem Kali gemengte Kohlensäure wird durch Zinkäthyl nicht verändert. — Auch erhält man durch Erhitzen von carbaminsaurem Ammoniumoxyd mit Aethylzink keine Spur von Propionsäure oder Propionamid.

Wie schon Bd. CI, S. 263 bemerkt, ziehe ich es der besseren Uebersichtlichkeit wegen vor, die Symbole der den Sauerstoff und überhaupt die negativen Glieder einer unorganischen Verbindung substituirenden positiven Elemente, wie Wasserstoff, Methyl u. s. w. zur Linken des Zeichens für das Radical der primären Verbindung zu setzen, wodurch jene Formeln nachstehende Form annehmen :

$2\,HO\,.\,\underbrace{C_2O_4}$	$HO\,.\,\underbrace{HC_2O_3}$	$HO\,.\,\underbrace{H_3C_2O}$
Kohlensäure	Ameisensäure	Methyloxydhydrat.

Hierbei verdient zunächst der Umstand Beachtung, dafs die zweibasische Kohlensäure nach Austausch des einen Sauerstoffatoms gegen Wasserstoff zu einer einbasischen Säure wird, und dafs wiederum auch das Methyloxyd dieselbe Sättigungscapacität besitzt, wie die Ameisensäure. Die Frage nach der Ursache dieser Erscheinung hängt auf's Genaueste zusammen mit der Frage, warum überhaupt die Kohlensäure eine zweibasische Säure ist.

Es ist evident, dafs die Sättigungscapacität der Sauerstoffsäuren abhängig ist von der Anzahl der Sauerstoffatome, welche aufserhalb der betreffenden Radicale stehen, dafs demnach die Sauerstoffsäuren von den einsäurigen Basen stets eben so viele Atome zur Neutralisation in Anspruch nehmen, als sie selbst Sauerstoffatome aufserhalb des Radicals enthalten. Ein Gleiches gilt von den Basen, und es sind daher diejenigen Sauerstoffsalze neutrale Verbindungen, deren Basis und Säure aufserhalb ihrer Radicale gleich viele Sauerstoffatome haben.

Die Salpetersäure ist einbasisch, weil sie das Monooxyd des sauerstoffhaltigen Radicals : NO_4 ist, die Schwefelsäure zweibasisch, weil sie zwei Atome Sauerstoff mit dem Radical : S_2O_4 verbunden enthält, und die Phosphorsäure dreibasisch, weil von den fünf Sauerstoffatomen blofs zwei dem Radical angehören.

Die dreibasische Phosphorsäure wird zur zwei- und einbasischen dadurch, dafs von den drei gleichwerthigen Sauerstoffatomen, die bei jener aufser dem Radical : PO_2 stehen, eins resp. zwei in das Radical eintreten, damit neue sauerstoffreichere Radicale bildend :

$3 HO . [PO_2], O_3$	dreibasische Phosphorsäure
$2 HO . [PO_3], O_2$	zweibasische Phosphorsäure
$HO . [PO_4], O$	einbasische Phosphorsäure.

So enthält auch die Kohlensäure, die eben darum zweibasisch ist, zwei gleichwerthige Sauerstoffatome mit dem sauerstoffhaltigen Radical : C_2O_2, dem Carbonyl, verbunden. Es ist denkbar und ich halte es sogar für wahrscheinlich, dafs, gerade wie bei den Phosphorsäuren, neben der zweibasischen Kohlensäure noch eine andere isomere, aber einbasische Säure existirt von der Zusammensetzung: $HO . [C_2O_3], O$, vielleicht auch eine dreibasische Kohlensäure : $3 HO . [C_2O], O_3$, von welcher letzteren wir in dem Lipyloxydhydrat und mehreren anderen Verbindungen Derivate kennen.

Die Umwandlung einer mehrbasischen Säure in eine von geringerer Sättigungscapacität kann noch auf andere Weise geschehen. Wir sehen eine Verminderung der Sättigungscapacität stets dann erfolgen, wenn eins oder mehrere von den aufser dem Radical befindlichen Sauerstoffatomen durch heterogene Elemente erstezt worden. Das beste Beispiel liefert hierzu wiederum die Phosphorsäure. Durch Austausch eines oder zweier Sauerstoffatome gegen eben so viele Atome Wasserstoff wird die dreibasische Phosphorsäure zur zweibasischen sog. phosphorigen Säure, resp. zur einbasischen sog. unterphosphorigen Säure :

$3 HO . [PO_2], O_3$	dreibasische Phosphorsäure
$2 HO . H [PO_2], O_2$	zweibasische Hydrophosphorsäure (phosphorige Säure)
$HO . H_2[PO_2], O$	einbasische Dihydrophosphorsäure (unterphosphorige Säure).

In der nämlichen Weise wird aus der zweibasischen Schwefelsäure die einbasische Methylschwefelsäure, Phenylschwefelsäure u. s. w.:

$2HO.$	$[S_2O_4], O_2$	Schwefelsäure
$HO.$	$(C_2H_3)[S_2O_4], O$	Methylschwefelsäure
$HO.$	$(C_{12}H_5)[S_2O_4], O$	Phenylschwefelsäure,

und so sehen wir die zweibasische Kohlensäure durch gleiche Ursache in die einbasische Ameisensäure, Essigsäure u. s. w. übergehen:

$2HO.$	$[C_2O_2], O_2$	Kohlensäure
$HO.$	$H[C_2O_2], O$	Ameisensäure
$HO.$	$(C_2H_3)[C_2O_2], O$	Essigsäure.

Wenn diese Substitution sich auch auf das zweite Sauerstoffatom erstreckt, so erlöscht die Basicität. Die resultirenden Verbindungen, die Aldehyde und Acetone, vereinigen sich mit Basen nicht mehr zu Salzen. Es tritt aber in ihnen nun ein schwach basischer Character zu Tage, erkennbar an der Fähigkeit, sich mit sauren schwefligsauren Alkalien zu neutralen Verbindungen zu vereinigen. Unzweifelhaft influiren hierauf die beiden dem Radical angehörenden Sauerstoffatome, welche nun mehr nach aufsen treten. — Wird durch weiter fortschreitende Substitution auch eins von diesen beiden Sauerstoffatomen gegen Wasserstoff ausgetauscht, so dafs von den ursprünglichen vier Sauerstoffatomen der Kohlensäure im Ganzen drei durch drei Wasserstoffatome substituirt sind, so tritt das übrigbleibende Sauerstoffatom ganz aus dem Radicale heraus und man hat nun das Monooxyd eines neuen einatomigen Radicals, des Methyls : H_3C_2, welches sich dem Wasserstoff selbst ganz analog verhält. Wird schliefslich auch noch das vierte Sauerstoffatom der Kohlensäure durch Wasserstoff substituirt, so resultirt das Grubengas, welches man demgemäfs auch als die Wasserstoffverbindung des Methyls betrachten kann. Die verschiedenen

Phasen jener Substitution erhalten durch folgende Formeln den geeigneten Ausdruck :

$2HO.\ [C_2O_2], O_2$	Kohlensäure
$HO.H[C_2O_2], O$	Ameisensäure
$H_2[C_2O_2]$	noch unbekanntes Aldehyd
$HO.\ (H_3C_2), O$	Methyloxydhydrat
H_4C_2 oder $(H_3C_2), H$	Grubengas.

Wir gelangen, von der Kohlensäure aufsteigend, weiter zu den Säuren, Aldehyden, Acetonen, Alkoholen und Kohlenwasserstoffen höherer Ordnung dadurch, dafs wir zunächst Methyl statt des Wasserstoffs in ihre Zusammensetzung einführen. Beschränkt sich diese Substitution blofs auf *ein* Atom Sauerstoff, so resultirt die Essigsäure; erstreckt sie sich auch auf das zweite Atom, so entsteht Aceton :

$2HO.\ [C_2O_2]O_2$	Kohlensäure
$HO.(C_2H_3)[C_2O_2], O$	Essigsäure
$\left.\begin{matrix}C_2H_3\\C_2H_3\end{matrix}\right\}[C_2O_2]$	Aceton.

Substituiren wir in der Kohlensäure, nachdem das erste Sauerstoffatom durch Methyl ersetzt ist, das zweite durch ein Haloïd, z. B. durch Chlor, so entsteht die Verbindung :

$(C_2H_3)[C_2O_2], Cl$	Acetoxylchlorid ;

denken wir uns das zweite, dritte und vierte Sauerstoffatom durch eben so viele Wasserstoffatome ersetzt, so haben wir die Verbindungen :

$\left.\begin{matrix}C_2H_3\\H\end{matrix}\right\}[C_2O_2]$	Aldehyd
$HO.\left.\begin{matrix}C_2H_3\\H_2\end{matrix}\right\}C_2, O$	Aethylalkohol
$\left.\begin{matrix}C_2H_3\\H_3\end{matrix}\right\}C_2$	Aethylwasserstoff.

Schiebt man wiederum auf die nämliche Weise Aethyl in die Zusammensetzung der Kohlensäure ein, und fährt so fort, durch die Alkoholradicale und Wasserstoff die einzelnen Sauerstoffatome der Kohlensäure zu substituiren, so entwickelt sich aus dieser letzteren auf einfache Weise die ganze Reihe der fetten Säuren nebst zugehörenden Aldehyden, Acetonen,

Alkoholen und Kohlenwasserstoffen, und es befestigt sich die Hoffnung, dafs es gelingen werde, von jenen Verbindungen noch weiter hinaufzusteigen zur künstlichen Darstellung von Stärke, Gummi, Zucker und anderen Pflanzenstoffen. Zunächst bleibt die wichtige Aufgabe zu lösen, die fetten Säuren unmittelbar in ihre Alkohole überzuführen, wozu es bislang noch an hinreichend kräftigen oder überhaupt geeigneten Reductionsmitteln gebricht.

Die eben besprochenen Verbindungen lassen sich nach ihrer Zusammensetzung und ihren Beziehungen zur Kohlensäure characterisiren wie folgt :

Die fetten, aromatischen und verwandten einbasischen *Säuren* sind Derivate der Kohlensäure, entstanden durch Eintritt von Wasserstoff oder von einem Alkoholradical an die Stelle eines ihrer beiden extraradicalen Sauerstoffatome.

Acetone sind diejenigen Derivate der Kohlensäure, welche beide extraradicale Sauerstoffatome durch Alkoholradicale ersetzt enthalten.

Aldehyde sind die Derivate der Kohlensäure, welche eins der beiden extraradicalen Sauerstoffatome durch ein Alkoholradical, das andere durch Wasserstoff substituirt enthalten.

Alkohole sind die mit ein Atom Hydratwasser verbundenen Derivate der Kohlensäure, welche drei Sauerstoffatome derselben, das eine durch ein dem Wasserstoff analoges zusammengesetztes Radical, die beiden andern durch zwei Wasserstoffatome ersetzt enthalten. Nur in dem Methylalkohol finden sich drei Atome Wasserstoff als Substitute jener drei Sauerstoffatome.

Die zugehörenden *Kohlenwasserstoffe* enthalten allen Sauerstoff der Kohlensäure durch positive Radicale ersetzt, in dem Grubengas durch vier Atome Wasserstoff, bei den übrigen

durch je ein Atom eines Alkoholradicales und je drei Atome Wasserstoff.

Obige Ideen über die Zusammensetzung der genannten Körperklassen habe ich schon vor zwei Jahren in meinem Lehrbuch der organischen Chemie Bd. I, 567 ausführlich dargelegt. Neuerdings sind sie auch von Städeler, wie ich aus seiner so eben erschienenen Arbeit*) über das Aceton ersehe, mit etwas modificirter Schreibweise der Formeln adoptirt.

Fafst man die Formeln in's Auge, durch welche ich vorhin die rationelle Zusammensetzung der Essigsäure, des zugehörenden Aldehyds und Alkohols ausgedrückt habe, nämlich :

$$HO . (C_2H_3)[C_2O_2], O \qquad \text{Essigsäure}$$

$$\left.\begin{matrix} C_2H_3 \\ H \end{matrix}\right\}[C_2O_2] \qquad \text{Aldehyd}$$

$$HO . \left\{\begin{matrix} C_2H_3 \\ H_2 \end{matrix}\right\}C_2, O \qquad \text{Alkohol;}$$

so versteht man auf den ersten Blick, wie es kommt, dafs von den fünf Wasserstoffatomen im Aethyloxyd des Alkohols bei der Oxydation des letzteren nur zwei Atome Wasserstoff, und dafs beim Aldehyd nur ein Atom Wasserstoff substituirt werden. Es sind eben die selbstständig in dem Alkohol und Aldehyd stehenden Wasserstoffatome, welche den oxydirenden Einflüssen unterliegen, und die sich dem Sauerstoff als viel leichter zugängliche Angriffspunkte darbieten, als die übrigen im Methylradical fester gebundenen Wasserstoffatome.

Obige Vorstellungen von der chemischen Constitution der Alkohole eröffnen uns die Aussicht auf die Entdeckung neuer, noch unbekannter Alkohole, sowie auch einer neuen Körperklasse, die, den Alkoholen bezüglich ihrer Zusammensetzung nahe verwandt, mit diesen voraussichtlich auch manche

---

*) Diese Annalen CXI, 289 ff.

Eigenschaften theilen werden, in manchen wesentlichen Punkten aber verschieden sich verhalten müssen.

Sobald wir die Mittel besitzen, alle Alkoholsäuren durch directe Einführung von ein resp. zwei Atomen Wasserstoff an die Stelle von eben so viel Sauerstoffatomen in die zugehörenden Aldehyde und Alkohole zu verwandeln, wird es voraussichtlich gelingen, auch von denjenigen Säuren die Aldehyde und Alkohole zu gewinnen, welche, wie die Amidoessigsäure, Oxyessigsäure u. a. m. einfache Abkömmlinge der primären Säuren sind. Nachstehende Zusammenstellung der betreffenden Formeln wird diese Beziehungen am besten veranschaulichen (vgl. diese Annalen CIX, 267) :

$HO . (C_2H_3)[C_2O_2], O$	$\left.\begin{matrix}C_2H_3\\H\end{matrix}\right\}[C_2O_2]$	$HO . \left\{\begin{matrix}C_2H_3\\H_2\end{matrix}\right\}C_2, O$
Essigsäure	Essigsäure-Aldehyd	Alkohol
$HO . \left(C_2\left\{\begin{matrix}H_2\\H_2N\end{matrix}\right.\right)[C_2O_2]. O$	$\left.\begin{matrix}\left(C_2\left\{\begin{matrix}H_2\\H_2N\end{matrix}\right.\right)\\H\end{matrix}\right\}[C_2O_2]$	$HO . \left.\begin{matrix}\left(C_2\left\{\begin{matrix}H_2\\H_2N\end{matrix}\right.\right)\\H_2\end{matrix}\right\}C_2, O$
Amidoessigsäure	Aldehyd der Amidoessigsäure	Alkohol der Amidoessigsäure
$HO . \left(C_2\left\{\begin{matrix}H_2\\HO_2\end{matrix}\right.\right)[C_2O_2], O$	$\left.\begin{matrix}\left(C_2\left\{\begin{matrix}H_2\\HO_2\end{matrix}\right.\right)\\H\end{matrix}\right\}[C_2O_2]$	$HO . \left.\begin{matrix}\left(C_2\left\{\begin{matrix}H_2\\HO_2\end{matrix}\right.\right)\\H_2\end{matrix}\right\}C_2, O$
Oxyessigsäure	Aldehyd der Oxyessigsäure	Alkohol der Oxyessigsäure.

Wenn in einem Aldehyd das selbstständige Wasserstoffatom durch zusammengesetzte Radicale ersetzt wird, so entstehen Acetone :

$$\left.\begin{matrix}C_2H_3\\H\end{matrix}\right\}[C_2O_2] \qquad \text{Aldehyd}$$

$$\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}C_2H_3\\C_2H_3\end{matrix}\right\}[C_2O_2]\\ \text{oder} \quad \left.\begin{matrix}C_2H_3\\C_4H_5\end{matrix}\right\}[C_2O_2]\end{matrix}\right\} \qquad \text{Acetone.}$$

Denken wir uns, dafs in gleicher Weise in den Alkoholen eins resp. zwei der beiden selbstständigen Wasserstoffatome durch eben so viele Atome Methyl, Aethyl u. s. w. substituirt

werden, so resultiren neue alkoholartige Verbindungen von folgender Zusammensetzung :

$HO . \left\{ \begin{matrix} C_2H_3 \\ H_2 \end{matrix} \right\} C_2, O$ normaler Alkohol

$HO . \left\{ \begin{matrix} C_2H_3 \\ C_2H_3 \\ H \end{matrix} \right\} C_2, O$ einfach-methylirter Alkohol

$HO . \left\{ \begin{matrix} C_2H_3 \\ C_2H_3 \\ C_2H_3 \end{matrix} \right\} C_2, O$ zweifach-methylirter Alkohol

$HO . \left\{ \begin{matrix} C_2H_3 \\ C_2H_3 \\ C_4H_5 \end{matrix} \right\} C_2, O$ methylo-äthylirter Alkohol.

Der einfach-methylirte Alkohol würde nur isomer, nicht identisch sein mit dem Propylalkohol :

$HO . \left\{ \begin{matrix} C_2H_3 \\ C_2H_3 \\ H \end{matrix} \right\} C_2, O$ einfach-methylirter Alkohol

$HO . \left\{ \begin{matrix} C_4H_5 \\ H_2 \end{matrix} \right\} C_2, O$ Propylalkohol.

Eben so enthält der zweifach-methylirte Alkohol dieselbe Anzahl von Elementen, wie der Butylalkohol : $HO . \left\{ \begin{matrix} C_6H_7 \\ H_2 \end{matrix} \right\} C_2, O$ u. s. f.

Wenn auch bislang noch keine dieser alkoholartigen Verbindungen dargestellt ist, so halte ich mich doch von ihrer Existenz fest überzeugt und glaube, dafs, sobald man nur anfängt, diesen Gegenstand experimentell zu bearbeiten, die Entdeckung derselben nicht lange ausbleiben wird. Es läfst sich sogar ihr chemisches Verhalten schon in mehreren Punkten vorausbestimmen. Diese Körper werden voraussichtlich eben so wie die normalen Alkohole mit den Wasserstoffsäuren dem Chloräthyl ähnliche Haloïdverbindungen liefern, gleichfalls Schwefelverbindungen und Mercaptane erzeugen, und mit Schwefelsäure der Aetherschwefelsäure analoge Verbindungen eingehen; aber es können die nach Art jenes *zweifach-methylirten* Alkohols zusammengesetzten Körper nicht wie die normalen Alkohole durch Oxydationsmittel in Aldehyde und Säuren übergeführt werden, da

ihnen jene zwei selbstständigen Wasserstoffatome fehlen, auf die sich bei den normalen Alkoholen die Oxydation erstreckt. Die dem *einfach-methylirten* Alkohol analog zusammengesetzten Oxydhydrate, die noch ein selbstständiges Wasserstoffatom enthalten, können eben so wenig jene Säuren liefern, wohl aber dem Oxydationsprocefs unterliegen, durch welchen die normalen Alkohole in ihre Aldehyde übergehen. Nur wird hierdurch nicht Aldehyd, sondern Aceton als Oxydationsproduct resultiren :

$$\underbrace{HO.\left\{\begin{matrix}C_2H_3\\C_2H_3\\H\end{matrix}\right\}C_2, O}_{\text{einfach-methylirter Alkohol}} + 2O = \underbrace{\left.\begin{matrix}C_2H_3\\C_2H_3\end{matrix}\right\}[C_2O_2]}_{\text{Aceton.}}$$

Vielleicht gehören jener Körperklasse das Phenyloxydhydrat und die analogen alkoholartigen Verbindungen an, die bekanntlich in vielen Punkten sich den normalen Alkoholen ähnlich verhalten, sich aber dadurch wesentlich von ihnen unterscheiden, dafs sie sich nicht in Aldehyde und die zugehörenden Säuren verwandeln lassen. Ich halte es für wahrscheinlich, dafs das Kresyloxydhydrat : $HO . C_{14}H_7O$ zu dem isomeren Tolyloxydhydrat in ähnlichem Verhältnisse steht, wie der supponirte zweifach-methylirte Alkohol zu dem isomeren Butylalkohol (s. vorige Seite).

In der Kohlensäure können Substitutionen des Sauerstoffs durch positive Radicale noch in einem anderen Sinne erfolgen. Denken wir uns, dafs in der Atomgruppe : $[C_2O_2], O_2$ die beiden extraradicalen Sauerstoffatome incontact bleiben, dafs aber die beiden dem Radical selbst angehörenden Sauerstoffatome durch Wasserstoff, Methyl u. a. m. ersetzt sind, so resultiren die neuerdings von **Wurtz** entdeckten, selbstverständlich zweibasischen resp. zweisäurigen Verbindungen, deren Hydrate den Namen Glycole führen. Dieselben gehen

bekanntlich aus dem Aethylen und den homologen oder ähnlich zusammengesetzten Kohlenwasserstoffen hervor.

Diese Kohlenwasserstoffe deriviren vom Kohlenoxyd : C_2O_2, aus welchem man sie sich dadurch entstanden denken kann, dafs für das eine Sauerstoffatom Wasserstoff, für das andere aber ein zusammengesetztes Radical, wie Methyl u. s. w. eingetreten ist. In dem Methylen allein würden zwei Wasserstoffatome als Substitute der zwei Sauerstoffatome anzunehmen sein. Diese Beziehungen erhellen deutlich aus nachstehender Zusammenstellung der betreffenden Formeln :

C_2O_2 Kohlenoxyd

$\left.\begin{matrix}C_2H_3\\H\end{matrix}\right\}C_2$ oder $C_2\left\{\begin{matrix}C_2H_3\\H\end{matrix}\right\}$ Aethylen.

Wie in ihrer Zusammensetzung so zeigen beide, das Kohlenoxyd (Carbonyl) und das Aethylen, auch in ihrem chemischen Verhalten eine nicht zu verkennende Uebereinstimmung. Beide sind zweiatomige Radicale, beide verbinden sich direct mit 2 Atomen Chlor, beide unter günstigen Verhältnissen auch mit 2 Atomen Sauerstoff, beide assimiliren die Elemente von 1 Atom Wasser, das Kohlenoxyd bei Gegenwart von Alkali, damit Ameisensäure erzeugend, das Aethylen unter Mitwirkung von Schwefelsäure, damit Aethyloxyd bildend.

Diese Vereinigung des Kohlenoxyds und des Aethylens mit Wasser (überhaupt mit den Wasserstoffverbindungen, z. B. Chlorwasserstoff) geschieht, wie schon die Zusammensetzung der Ameisensäure und des Aethyloxyds ausweist, nicht so, dafs das Wasser als solches unverändert in die Verbindung eingeht, sondern es spalten sich die Bestandtheile desselben, der Wasserstoff tritt in das betreffende Radical ein und erzeugt aus dem zweiatomigen Kohlenoxyd resp. Aethylen die einatomigen Radicale Formoxyl : $H[C_2O_2]$ und Aethyl $\left.\begin{matrix}C_2H_3\\H_2\end{matrix}\right\}C_2$.

— Anders verhalten sich das Kohlenoxyd und Aethylen bei der Vereinigung mit Chlor und mit Sauerstoff. Hier bleibt die Diatomität derselben erhalten, und da in den resultirenden Sauerstoffverbindungen, der Kohlensäure : $[C_2O_2], O_2$ und dem Aethylenoxyd : $\left(C_2\left\{\begin{matrix}C_2H_3\\H\end{matrix}\right.\right), O_2$, die beiden hinzugetretenen Sauerstoffatome aufserhalb der betreffenden Radicale stehen, so müssen dieselben nach dem S. 300 ausgesprochenen Gesetz zweibasisch resp. zweisäurig sein.

Dafs das Aethylenoxyd und das isomere Aldehyd verschiedene Eigenschaften haben, überhaupt ganz verschiedene Körper sind, hat seinen Grund einfach darin, dafs das eine die beiden aufser dem Radical der Kohlensäure stehenden Sauerstoffatome, das andere aber die beiden im Radical selbst vorhandenen Sauerstoffatome durch je ein Atom Methyl und Wasserstoff substituirt enthält, was nachstehende Formeln symbolisch ausdrücken :

$[C_2O_2], O_2$	Kohlensäure	$[C_2O_2], O_2$	Kohlensäure
$[C_2O_2]\left\{\begin{matrix}C_2H_3\\H\end{matrix}\right.$	Aldehyd	$\left(C_2\left\{\begin{matrix}C_2H_3\\H\end{matrix}\right.\right), O_2$	Aethylenoxyd
$[C_2Cl_2]\left\{\begin{matrix}C_2H_3\\H\end{matrix}\right.$	durch PCl_5 aus dem Aldehyd entstehendes Chlorid	$\left(C_2\left\{\begin{matrix}C_2H_3\\H\end{matrix}\right.\right), Cl_2$	Aethylenchlorid.

Seit der Entdeckung des Aethylenoxydhydrats habe ich meine frühere Hypothese *) über die Constitution des Aethylens und seiner Verbindungen mit den Haloïden als nicht mehr haltbar aufgegeben. Das Aethylen ist augenscheinlich, wie Berzelius schon vor vielen Jahren ausgesprochen hat, ein wahres organisches, und zwar ein zweiatomiges Radical. Die Umwandlung, welche das Aethylenchlorid durch alkoholische Kalilauge erleidet, besteht in einem einfachen Reductionsprocefs, ähnlich dem, wodurch Kohlensäure zu Kohlenoxyd wird. Nur wird hierbei der Verbindung statt der beiden

*) Diese Annalen LXXV, 221.

Chloratome blofs ein Atom Chlor und aufserdem ein Atom Wasserstoff entzogen, welches letztere, wie ich glaube, nicht das in dem Aethylen selbstständig existirende Wasserstoffatom ist, sondern aus dem Methyl des Aethylens stammt, an dessen Stelle dann das andere Atom Chlor zurückbleibt. Das Product ist demnach einfach-gechlortes Aethylen, ein zweiatomiges Radical, welches bekanntlich fast in allen Beziehungen dem normalen Aethylen gleicht und wie dieses mit zwei Atomen Chlor sich zu Chloräthylenchlorid vereinigt, auf welches Kali wiederum unter Bildung von Dichloräthylen zersetzend wirkt u. s. f.

$$\underbrace{\left(\begin{matrix}C_2H_3\\H\end{matrix}\Big\} C_2\right)}_{\text{Aethylen}} + 2\,Cl = \underbrace{\left(\begin{matrix}C_2H_3\\H\end{matrix}\Big\} C_2\right), Cl_2}_{\text{Aethylenchlorid}}$$

$$\underbrace{\left(\begin{matrix}C_2H_3\\H\end{matrix}\Big\} C_2\right), Cl_2}_{\text{Aethylen-chlorid}} + KO = \underbrace{\left(\begin{matrix}\left(C_2\left\{\begin{matrix}H_2\\Cl\end{matrix}\right.\right)\\H\end{matrix}\Bigg\} C_2\right)}_{\text{Chloräthylen}} + KCl. + HO.$$

$$\underbrace{\left(\begin{matrix}\left(C_2\left\{\begin{matrix}H_2\\Cl\end{matrix}\right.\right)\\H\end{matrix}\Bigg\} C_2\right)}_{\text{Chloräthylen}} + 2\,Cl = \underbrace{\left(\begin{matrix}\left(C_2\left\{\begin{matrix}H_2\\Cl\end{matrix}\right.\right)\\H\end{matrix}\Bigg\} C_2\right), Cl_2}_{\text{Chloräthylenchlorid}}$$

$$\underbrace{\left(\begin{matrix}\left(C_2\left\{\begin{matrix}H_2\\Cl\end{matrix}\right.\right)\\H\end{matrix}\Bigg\} C_2\right), Cl_2}_{\text{Chloräthylenchlorid}} + KO = \underbrace{\left(\begin{matrix}\left(C_2\left\{\begin{matrix}H\\Cl_2\end{matrix}\right.\right)\\H\end{matrix}\Bigg\} C_2\right)}_{\text{Dichloräthylen}} + KCl + HO$$

$$\underbrace{\left(\begin{matrix}\left(C_2\left\{\begin{matrix}H\\Cl_2\end{matrix}\right.\right)\\H\end{matrix}\Bigg\} C_2\right)}_{\text{Dichloräthylen u. s. w.}} + 2\,Cl = \underbrace{\left(\begin{matrix}\left(C_2\left\{\begin{matrix}H\\Cl_2\end{matrix}\right.\right)\\H\end{matrix}\Bigg\} C_2\right) Cl_2}_{\text{Dichloräthylenchlorid u. s. w.}}$$

Neben dem Kohlenoxyd scheint noch ein sauerstoffärmeres Oxyd des Kohlenstoffs zu existiren, nämlich das Radical C_2O, welches zum Kohlenoxyd und zu der allerdings noch hypothetischen dreibasischen Kohlensäure (vgl. S. 301) in demselben Verhältnisse steht, wie das Radical : AsO_2 zur

arsenigen Säure und zur Arsensäure, demnach bald einatomig, bald dreiatomig ist, je nachdem es auf das Kohlenoxyd oder die Kohlensäure bezogen wird.

Denkt man sich in diesem Radical den Sauerstoff durch ein positives Element, z. B. Aethyl vertreten, so resultirt das abgeleitete Radical: $(C_4H_5)C_2$, dem wir im Lipyloxydhydrat: $(C_4H_5)C_2, O_3 . 3HO$ begegnen, wo es augenscheinlich dreiatomig ist, welches aber unter anderen Umständen auch mit dem Werth von ein Aequivalent Wasserstoff chemische Verbindungen eingeht. So bildet das homologe, statt Aethyl, Methyl enthaltende Radical: $(C_2H_3)C_2 = C_4H_3$, den Wasserstoff in der Ameisensäure ersetzend, die Acrylsäure, ferner als Substitut für ein Atom Wasserstoff in die Palmitinsäure oder Benzoësäure eintretend die Oelsäure und Zimmtsäure u. a. m.:

$$\underbrace{HO . H[C_2O_2], O}_{\text{Ameisensäure}} \qquad \underbrace{HO . (C_4H_3)[C_2O_2], O}_{\text{Acrylsäure}}$$

$$\underbrace{HO . (C_{32}H_{33})[C_2O_2], O}_{\text{Palmitinsäure}} \qquad \underbrace{HO . \left(C_{32}\left\{\begin{matrix}H_{32}\\C_4H_3\end{matrix}\right.\right)[C_2O_2], O}_{\text{Oelsäure}}$$

$$\underbrace{HO . (C_{12}H_5)[C_2O_2], O}_{\text{Benzoësäure}} \qquad \underbrace{HO . \left(C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\C_4H_3\end{matrix}\right.\right)[C_2O_2], O}_{\text{Zimmtsäure.}}$$

Was die neuerdings mehrfach angeregte Frage betrifft, ob die Gewichtsmengen eines Stoffes, die wir das Atomgewicht nennen, einem andern Körper gegenüber unter verschiedenen Umständen verschiedenen Aequivalentwerth haben können, so erachte ich es als eine unzweifelhafte Thatsache, dafs jene erste Gewichtsmenge, das Atomgewicht, für jedes Element und für jede Verbindung unter allen Umständen eine constante Gröfse bleibt, dafs aber ihr Aequivalentwerth eine relative Gröfse ist und je nach den Verhältnissen sich ändern kann, gleichwie, um mich eines trivialen Beispiels zu bedienen, ein Pfund Schwefelsäure je nach den Umständen verschiedenen Werth haben kann. Wollte man, um diesen verschiedenen

Werth auszudrücken, die Schwefelsäure das eine Mal mit grofsen, das andere Mal mit kleinen Buchstaben schreiben, so würde man ungefähr dasselbe thun, wie die Chemiker, welche dem Eisenchlorür und Eisenchlorid die Formeln : FeCl und feCl geben, durch welche Schreibweise man es dahin gebracht hat, im graden Gegensatz zu der eigentlichen Bestimmung der chemischen Formeln, die einfachsten Verhältnisse auf möglichst complicirte und unverständliche Weise symbolisch darzustellen.

Es sei hier noch bemerkt, dafs nach neueren Beobachtungen von Gries und von Schmitt dieselbe Gewichtsmenge Stickstoff, welche in der salpetrigen Säure oder dem Ammoniak mit drei Atomen Wasserstoff äquivalent ist, in anderen Verbindungen *ein Atom* Wasserstoff vertritt und also gleich dem zuvor besprochenen Radical : $(C_2H_3)C_2$ bald dreibald einatomig ist.

Ich habe im Obigen darzulegen gesucht, wie die Zusammensetzung der Alkoholsäuren, Aldehyde, Acetone, Alkohole, Glycole u. s. w., welche, abgesehen von ihrer sonstigen Bildungsweise, sämmtlich von der Stärke oder vom Zucker abstammen, von Substanzen also, die in den Pflanzen aus Kohlensäure erzeugt werden, sich auf einfache und natürliche Weise auf die der Kohlensäure zurückführen läfst. Beziehungen ähnlicher Art existiren auch zwischen der Kohlensäure und den Säuren der Bernsteinsäurereihe.

Diese Säuren, wie auch die Phtalsäure und andere Verbindungen von ähnlicher Zusammensetzung, deriviren von 2 Atomen Kohlensäure : $\left(\begin{matrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{matrix}\right)O_4$. Denken wir uns in diesem vierbasischen Säurecomplex eins von den vier aufser dem Radical befindlichen Sauerstoffatomen durch ein positives Radical, z. B. Aethyl ersetzt, so mufs eine dreibasische Säure von der

Zusammensetzung : $3HO . C_8H_5O_7 = 3HO . (C_4H_5)' \left(\begin{matrix} C_2O_2 \\ C_2O_2 \end{matrix}\right), O_3$ entstehen. Eine solche ist bislang noch nicht bekannt, eben so wenig die einbasische Säure, welche voraussichtlich durch Substitution dreier Sauerstoffatome durch ein dreiatomiges Radical erhalten werden wird, z. B. die Säure : $HO . (C_4H_3)''' \left(\begin{matrix} C_2O_2 \\ C_2O_2 \end{matrix}\right) O$, wenn nicht vielleicht letztere Zusammensetzung die der s. g. wasserfreien Bernsteinsäure ist.

Wenn aber zwei extraradicale Sauerstoffatome in der Atomgruppe : $\left(\begin{matrix} C_2O_2 \\ C_2O_2 \end{matrix}\right) O_4$ durch ein zweiatomiges Radical, z. B. durch Aethylen und die analogen Kohlenwasserstoffe ersetzt werden, so resultiren die zweibasischen Säuren der Bernsteinsäurereihe und die ähnlichen Säuren : Phtalsäure, Insolinsäure, Camphersäure u. s. w.

Bernsteinsäure	$2 HO . (C_4H_4)'' \left(\begin{matrix} C_2O_2 \\ C_2O_2 \end{matrix}\right), O_2$
Brenzweinsäure	$2 HO . (C_6H_6)'' \left(\begin{matrix} C_2O_2 \\ C_2O_2 \end{matrix}\right), O_2$
Adipinsäure	$2 HO . (C_8H_8)'' \left(\begin{matrix} C_2O_2 \\ C_2O_2 \end{matrix}\right), O_2$
Pimelinsäure	$2 HO . (C_{10}H_{10})'' \left(\begin{matrix} C_2O_2 \\ C_2O_2 \end{matrix}\right), O_2$
Korksäure	$2 HO . (C_{12}H_{12})'' \left(\begin{matrix} C_2O_2 \\ C_2O_2 \end{matrix}\right), O_2$
Sebacinsäure	$2 HO . (C_{16}H_{16})'' \left(\begin{matrix} C_2O_2 \\ C_2O_2 \end{matrix}\right), O_2$
Phtalsäure	$2 HO . (C_{12}H_4)'' \left(\begin{matrix} C_2O_2 \\ C_2O_2 \end{matrix}\right), O_2$
Insolinsäure	$2 HO . (C_{14}H_6)'' \left(\begin{matrix} C_2O_2 \\ C_2O_2 \end{matrix}\right), O_2$
Camphersäure	$2 HO . (C_{16}H_{14})'' \left(\begin{matrix} C_2O_2 \\ C_2O_2 \end{matrix}\right), O_2$.

Diese Säuren stehen in interessanter naher Beziehung zu denjenigen Alkoholsäuren, welche um je zwei Atome Kohlenstoff ärmer sind und welche aus ihnen voraussichtlich durch den Austritt von ein Atom zweibasischer Kohlensäure entstehen :

$$\underbrace{2\,HO\,.\,(C_4H_4)''\begin{pmatrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{pmatrix},O_2}_{\text{Bernsteinsäure}} - C_2O_4 = \underbrace{HO\,.\,(C_4H_5)[C_2O_2],O}_{\text{Propionsäure}}$$

$$\underbrace{2\,HO\,.\,(C_6H_6)''\begin{pmatrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{pmatrix},O_2}_{\text{Brenzweinsäure}} - C_2O_4 = \underbrace{HO\,.\,(C_6H_7)[C_2O_2],O}_{\text{Buttersäure}}$$

$$\underbrace{2\,HO\,.\,(C_8H_8)''\begin{pmatrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{pmatrix},O_2}_{\text{Adipinsäure}} - C_2O_4 = \underbrace{HO\,.\,(C_8H_9)[C_2O_2],O}_{\text{Valeriansäure}}$$

$$\underbrace{2\,HO\,.\,(C_{12}H_4)''\begin{pmatrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{pmatrix},O}_{\text{Phtalsäure}} - C_2O_4 = \underbrace{HO\,.\,(C_{12}H_5)[C_2O_2],O}_{\text{Benzoësäure.}}$$

Jene Umwandlungen lassen sich wahrscheinlich durch Erhitzen der zweibasischen Säuren mit überschüssigem Kalihydrat bis zu einer bestimmten Temperatur bewirken, welche natürlich diejenige nicht erreichen darf, wobei die muthmafslich resultirenden einbasischen Säuren durch das heifse Kalihydrat selbst zersetzt werden. Vielleicht assimiliren hierbei jene zweibasischen Säuren in einem ersten Stadium der Umwandlung die Elemente von ein Atom Wasser, wodurch dann z. B. aus der Bernsteinsäure zunächst eine dreibasische Säure von der Zusammensetzung : $3\,HO\,.\,(C_4H_5)'\begin{pmatrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{pmatrix},O_3$ entstehen würde, die im zweiten Stadium der Zersetzung, bei gesteigerter Temperatur, in Propionsäure und Kohlensäure zerfallen dürfte :

$$2\,KO\,.\,(C_4H_4)''\begin{pmatrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{pmatrix},O_2 + KO\,.\,HO = 3\,KO\,.\,(C_4H_5)'\begin{pmatrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{pmatrix},O_3$$

$$3\,KO\,.\,(C_4H_5)'\begin{pmatrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{pmatrix},O_3 = KO\,.\,(C_4H_5)'[C_2O_2],O + 2\,KO\,.\,C_2O_4.$$

Die Zusammensetzung der Bernsteinschwefelsäure, welche ich weiter unten besprechen werde, unterstützt die Vorstellung, dafs auch solche Verbindungen vorkommen, welche von *drei Atomen Kohlensäure* deriviren. Dahin gehört wahrscheinlich die Citronensäure, welche aus $\begin{pmatrix}C_2O_2\\C_2O_2\\C_2O_2\end{pmatrix}O_6$ durch Austausch von drei Sauerstoffatomen gegen ein Atom des dreiatomigen

sauerstoffhaltigen Radicals: $C_6H_5O_2$(Oxylipyl) entstanden gedacht werden kann: Citronensäure $= 3HO.(C_6H_5O_2)'''\begin{pmatrix}C_2O_2\\C_2O_2\\C_2O_2\end{pmatrix}, O_3$ wie auch die durch den Mindergehalt der Elemente von zwei Atomen Wasser von dieser sich unterscheidende Aconitsäure: $3HO.(C_6H_3)'''\begin{pmatrix}C_2O_2\\C_2O_2\\C_2O_2\end{pmatrix}, O_3$. Dieser Auffassung gemäfs würde die aus der Aconitsäure durch Ausgabe von Kohlensäure entstehende zweibasische Itaconsäure nach der Formel: $2HO.(C_6H_4)''\begin{pmatrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{pmatrix}, O_2$ zu betrachten sein, also eine der Bernsteinsäure ähnliche Zusammensetzung haben.

Beiläufig sei hier noch bemerkt, dafs auch die Aepfelsäure und Weinsäure in ähnlicher einfacher Weise als Derivate von 2 Atomen Kohlensäure, und zwar als Substitutionsproducte der Bernsteinsäure sich betrachten lassen, zu der sie vermuthlich in ähnlicher Beziehung stehen, wie die Oxypropionsäure (Milchsäure) und Dioxypropionsäure (Glycerinsäure) zur Propionsäure.

$$\underbrace{HO.(C_4H_5)[C_2O_2], O}_{\text{Propionsäure}} \qquad \underbrace{2HO.(C_4H_4)''\begin{pmatrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{pmatrix}, O_2}_{\text{Bernsteinsäure}}$$

$$\underbrace{HO.\left(C_4\left\{\begin{matrix}H_4\\HO_2\end{matrix}\right.\right)[C_2O_2], O}_{\text{Oxypropionsäure (Milchsäure)}} \qquad \underbrace{2HO.\left(C_4\left\{\begin{matrix}H_3\\HO_2\end{matrix}\right.\right)''\begin{pmatrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{pmatrix}, O_2}_{\text{Oxybernsteinsäure (Aepfelsäure)}}$$

$$\underbrace{HO.\left(C_4\left\{\begin{matrix}H_3\\HO_2\\HO_2\end{matrix}\right.\right)[C_2O_2], O}_{\text{Dioxypropionsäure (Glycerinsäure)}} \qquad \underbrace{2HO.\left(C_4\left\{\begin{matrix}H_2\\HO_2\\HO_2\end{matrix}\right.\right)''\begin{pmatrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{pmatrix}, O_2}_{\text{Dioxybernsteinsäure (Weinsäure).}}$$

In wie weit letztere Hypothesen richtig sind, bleibt durch Versuche zu ermitteln. Mein Assistent Dr. Schmitt ist eben mit der Untersuchung dieser Frage beschäftigt.

Von den unorganischen Schwefelverbindungen derivirende organische Körper.

Von organischen Abkömmlingen der Schwefelsäure sind bislang fast ausschliefslich nur solche bekannt, welche zu ihr in der nämlichen Relation stehen, wie die Alkoholsäuren, die Acetone und die der Bernsteinsäure analogen Säuren in ihrer Zusammensetzung sich zur Kohlensäure verhalten. Es correspondiren :

$$\text{der } \underbrace{[C_2O_2],\ O_2}_{\text{Kohlensäure}} \qquad \text{die } \underbrace{[S_2O_4],\ O_2}_{\text{Schwefelsäure;}}$$

$$\text{der } \underbrace{HO.(C_4H_5)[C_2O_2],\ O}_{\text{Propionsäure}} \qquad \text{die } \underbrace{HO.(C_4H_5)[S_2O_4],\ O}_{\text{Aethylschwefelsäure;}}$$

$$\text{dem } \underbrace{\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\}[C_2O_2]}_{\text{Propionsäure-aceton}} \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\}[S_2O_4]}_{\text{noch unbekannt;}}$$

$$\text{der } \underbrace{2\,HO.(C_4H_4)''\begin{pmatrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{pmatrix},\ O_2}_{\text{Bernsteinsäure}} \qquad \text{die } \underbrace{2\,HO.(C_4H_4)''\begin{pmatrix}S_2O_4\\S_2O_4\end{pmatrix},\ O_2}_{\text{Disulfätholsäure;}}$$

ferner :

$$\text{der } \underbrace{HO.(C_{12}H_5)[C_2O_2],\ O}_{\text{Benzoësäure}} \qquad \text{die } \underbrace{HO.(C_{12}H_5)[S_2O_4],\ O}_{\text{Phenylschwefelsäure;}}$$

$$\text{dem } \underbrace{\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\C_{12}H_5\end{matrix}\right\}[C_2O_2]}_{\text{Benzoësäure-aceton}} \qquad \text{das } \underbrace{\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\C_{12}H_5\end{matrix}\right\}[S_2O_4]}_{\text{Sulfobenzid;}}$$

$$\text{der } \underbrace{2\,HO.(C_{12}H_4)''\begin{pmatrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{pmatrix},\ O_2}_{\text{Phtalsäure}} \qquad \text{die } \underbrace{2\,HO.(C_{12}H_4)''\begin{pmatrix}S_2O_4\\S_2O_4\end{pmatrix},\ O_2}_{\text{Disulfobenzolsäure.}}$$

Der Parallelismus zwischen den Abkömmlingen der Kohlensäure und Schwefelsäure giebt sich auch nach anderen Richtungen hin kund. Es entspricht

der $HO.\left(C_4\left\{{H_4 \atop Cl}\right.\right)[C_2O_2],\ O$
Chlorpropionsäure

die $HO.\left(C_4\left\{{H_4 \atop Cl}\right.\right)[S_2O_4],\ O$
Chloräthylschwefelsäure;

der $HO.\left(C_4\left\{{H_4 \atop H_2N}\right.\right)[C_2O_2],\ O$
Amidopropionsäure (Alanin)

die $HO.\left(C_4\left\{{H_4 \atop H_2N}\right.\right)[S_2O_4],\ O$
Amidoäthylschwefelsäure (Taurin);

der $HO.\left(C_4\left\{{H_4 \atop HO_2}\right.\right)[C_2O_2],\ O$
Oxypropionsäure (Milchsäure)

die $HO.\left(C_4\left\{{H_4 \atop HO_2}\right.\right)[S_2O_4],\ O$
Oxyäthylschwefelsäure (Isäthionsäure);

der $HO.\left(\left.{C_{12}H_5 \atop H}\right\}N\right)[C_2O_2],\ O$
Carbanilidsäure

die $HO.\left(\left.{C_{12}H_5 \atop H}\right\}N\right)[S_2O_4],\ O$
Sulfanilidsäure;

der $HO.\left(C_{12}\left\{{H_4 \atop H_2N}\right.\right)[C_2O_2],\ O$
Amidobenzoësäure

die $HO.\left(C_{12}\left\{{H_4 \atop H_2N}\right.\right)[S_2O_4],\ O$
Amidophenylschwefelsäure;

der $HO.\left(C_{12}\left\{{H_4 \atop HO_2}\right.\right)[C_2O_2],\ O$
Oxybenzoësäure

die $HO.\left(C_{12}\left\{{H_4 \atop HO_2}\right.\right)[S_2O_4],\ O$
Oxyphenylschwefelsäure.

Obige Vergleichungen stellen bei weiterer Ausdehnung die Entdeckung verschiedener neuer Verbindungen in Aussicht. Es läſst sich nämlich, um hier nur ein Beispiel anzuführen, mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit annehmen, daſs unter den Derivaten der Schwefelsäure auch Verbindungen von der Constitution der Aldehyde und Alkohole existiren von etwa folgender Zusammensetzung:

Derivate von $[C_2O_2],\ O_2$

$\left.{C_2H_3 \atop H}\right\}[C_2O_2]$
Aldehyd

$HO.\left\{\left.{C_2H_3 \atop H_2}\right\}C_2,\ O\right.$
Alkohol

Derivate von $[S_2O_4],\ O_2$

$\left.{C_2H_3 \atop H}\right\}[S_2O_4]$

$\left\{\begin{matrix} HO.\left\{\left.{C_2H_3 \atop H_2}\right\}[S_2O_2],\ O\right. \quad \text{oder} \\ HO.\left\{\left.{(C_2H_3)_3 \atop H_2}\right\}S_2,\ O.\right. \end{matrix}\right.$

Die Verbindung, welche ich vor 14 Jahren *) als schwefligsaures Kohlensuperchlorid : $CCl_2 . SO_2$ beschrieben habe, ist nichts anderes, als dasjenige Derivat der zweibasischen Schwefelsäure, welches das eine der beiden extraradicalen Sauerstoffatome durch dreifach-gechlortes Methyl, das andere durch ein Atom Chlor substituirt enthält, nämlich : $(C_2Cl_3)[S_2O_4], Cl$. Ich vermuthe, dafs die Bd. LIV, S. 153 als schwefligsaures Kohlenchlorid : $CCl . SO_2$ beschriebene, aber wegen ihrer leichten Zersetzbarkeit nicht isolirte Verbindung, die man aus jener durch verschiedene Reductionsmittel erhält, das der Trichlormethylschwefelsäure zugehörende Aldehyd ist, nämlich : $\left.\begin{matrix}C_2Cl_3\\H\end{matrix}\right\}[S_2O_4]$, welche Annahme ihre Entstehung, wie auch ihr chemisches Verhalten gegen Chlor und die Alkalien gleich gut erklärt. — Ich bin eben mit Versuchen beschäftigt, das aus der Phenyloxydschwefelsäure durch Behandlung mit Chlorphosphor entstehende Chlorid : $(C_{12}H_5)[S_2O_4], Cl$ durch geeignete Reductionsmittel in den zugehörenden aldehydartigen Körper von der Zusammensetzung : $\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\H\end{matrix}\right\}[S_2O_4]$ zu verwandeln.

Ich habe oben S. 314 und S. 317 die Ansicht ausgesprochen, dafs die Bernsteinsäure von zwei Atomen Kohlensäure, und die Disulfätholsäure von zwei Atomen Schwefelsäure derivire :

Bernsteinsäure	$2\,HO . (C_4H_4)''\left(\begin{matrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{matrix}\right), O_2$
Disulfätholsäure	$2\,HO . (C_4H_4)''\left(\begin{matrix}S_2O_4\\S_2O_4\end{matrix}\right), O_2$

Erstere Säure enthält das vieratomige Doppelradical : $\left(\begin{matrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{matrix}\right)$, die andere das gleichwerthige Doppelradical : $\left(\begin{matrix}S_2O_4\\S_2O_4\end{matrix}\right)$. Selbstverständlich würde in der Sättigungscapacität

*) Diese Annalen LIV, 148.

nichts sich ändern, wenn man in dem Doppelradical $\binom{C_2O_2}{C_2O_2}$ eins der beiden Glieder C_2O_2 durch S_2O_4 substituirte. Es würde dann eine zweibasische Säure resultiren von der Zusammensetzung : $2\,HO\,.\,(C_4H_4)''\binom{C_2O_2}{S_2O_4}, O_2$. Wirklich existirt nun nicht nur diese Verbindung, sondern eine ganze Reihe von Säuren von ähnlicher Zusammensetzung. Dahin gehören *) die

Essigschwefelsäure $2\,HO\,.\,(C_2H_2)''\binom{C_2O_2}{S_2O_4}, O_2$

Propionschwefelsäure $2\,HO\,.\,(C_4H_4)''\binom{C_2O_2}{S_2O_4}, O_2$

Butterschwefelsäure $2\,HO\,.\,(C_6H_6)''\binom{C_2O_2}{S_2O_4}, O_2$

Benzoëschwefelsäure $2\,HO\,.\,(C_{12}H_4)''\binom{C_2O_2}{S_2O_4}, O_2$.

Obige Verbindungen sind bis jetzt noch nicht aus den entsprechenden zweibasischen Säuren mit dem Doppelradical $\binom{C_2O_2}{C_2O_2}$ dargestellt, sondern aus den zugehörenden einbasischen Säuren, der Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Benzoësäure durch Behandlung mit Schwefelsäure gewonnen :

$$\underbrace{HO\,.\,(C_2H_3)[C_2O_2], O}_{\text{Essigsäure}} + [S_2O_4], O_2 = \underbrace{2\,HO\,.\,(C_2H_2)''\binom{C_2O_2}{S_2O_4}, O_2}_{\text{Essigschwefelsäure.}}$$

Die von **Buckton** und **Hofmann** beobachtete Verwandlung, welche die Essigschwefelsäure durch fortgesetzte Behandlung mit Schwefelsäure erfährt, indem sie in Disulfometholsäure übergeht, besteht in einer einfachen Substitution des Gliedes C_2O_2 im Doppelradical durch S_2O_4, wie folgende Gleichung ausdrückt :

$$\underbrace{2\,HO.(C_2H_2)''\binom{C_2O_2}{S_2O_4}, O_2}_{\text{Essigschwefelsäure}} + [S_2O_4], O_2 = \underbrace{2\,HO\,.\,(C_2H_2)''\binom{S_2O_4}{S_2O_4}}_{\text{Disulfometholsäure.}}, O_2 + C_2O_4$$

*) Ich habe meine frühere Ansicht über die Zusammensetzung dieser Verbindungen (vgl. diese Annalen CI, 262) aufgegeben.

In ganz gleicher Weise erfolgt die Bildung der Disulfätholsäure aus Propionschwefelsäure :

$$\underbrace{2\,HO.(C_4H_4)''\binom{C_2O_2}{S_2O_4}, O_2}_{\text{Propionschwefelsäure}} + [S_2O_4], O_2 = \underbrace{2\,HO.(C_4H_4)''\binom{S_2O_4}{S_2O_4}, O_2}_{\text{Disulfätholsäure.}} + C_2O_4$$

Aus diesen zweibasischen Säuren lassen sich durch weiter fortschreitende Behandlung mit Schwefelsäure wahrscheinlich noch neue dreibasische Säuren erzeugen, vorausgesetzt nämlich, dafs die Schwefelsäure z. B. auf die Propionschwefelsäure und die Disulfätholsäure gerade so wirkt, wie bei dem Procefs, durch welchen die Propionsäure in Propionschwefelsäure umgewandelt wird, nach folgenden Gleichungen :

$$\underbrace{2\,HO.(C_4H_4)''\binom{C_2O_2}{S_2O_4}, O_2}_{\text{Propionschwefelsäure}} + [S_2O_4], O_2 = 3\,HO.(C_4H_3)'''\left(\begin{matrix}C_2O_2\\ S_2O_4\\ S_2O_4\end{matrix}\right), O_3$$

$$\underbrace{2\,HO.(C_4H_4)''\binom{S_2O_4}{S_2O_4}, O_2}_{\text{Disulfätholsäure.}} + [S_2O_4], O_2 = 3\,HO.(C_4H_3)'''\left(\begin{matrix}S_2O_4\\ S_2O_4\\ S_2O_4\end{matrix}\right), O_3$$

Keine dieser beiden dreibasischen Säuren ist bis jetzt dargestellt, wir kennen aber eine Verbindung von durchaus ähnlicher Zusammensetzung in der :

$$\text{Bernsteinschwefelsäure : } 3\,HO.(C_4H_3)'''\left(\begin{matrix}C_2O_2\\ C_2O_2\\ S_2O_4\end{matrix}\right), O_3,$$

deren Entstehung aus Bernsteinsäure und Schwefelsäure ganz analog ist jener supponirten Umwandlung der zweibasischen Propionschwefelsäure in obige noch unbekannte dreibasische Säure, wie folgende Gleichung veranschaulicht :

$$\underbrace{2\,HO.(C_4H_4)''\binom{C_2O_2}{C_2O_2}, O_2}_{\text{Bernsteinsäure}} + [S_2O_4], O_2 = \underbrace{3\,HO.(C_4H_3)'''\left(\begin{matrix}C_2O_2\\ C_2O_2\\ S_2O_4\end{matrix}\right), O_3}_{\text{Bernsteinschwefelsäure.}}$$

Die Zusammensetzung der Bernsteinschwefelsäure liefert, wie mir scheint, ein schlagendes Argument für die S. 315 besprochene Möglichkeit der Existenz ähnlich constituirter dreibasischer Säuren, die von drei Atomen Kohlensäure deriviren und zu denen vielleicht die Citronsäure gehört.

Zu den organischen Derivaten der schwefligen Säure $2 HO . [S_2O_2], O_2$ gehört die methylschweflige Säure von Hobson : $HO . (C_2H_3)[S_2O_2], O$. Die unter gleichen Verhältnissen aus schwefliger Säure und Aethylzink entstehende Säure : $HO . (C_4H_5)[S_3O_4], O$, welche Hobson Aethylotrithionsäure nennt, ist auf die noch unbekannte Verbindung : $2 HO . [S_3O_4], O_2$ zu beziehen.

Die Verbindungen des Selenmethyls und Tellurmethyls sind augenscheinlich Abkömmlinge der selenigen und tellurigen Säure, sie enthalten den intraradicalen Sauerstoff durch Methyl substituirt :

Tellurige Säure	$[TeO_2], O_2$
Methyltellur	$[Te(C_2H_3)_2]$
Methyltelluroxyd	$[Te(C_2H_3)_2], O_2$
Methyltellurjodid	$[Te(C_2H_3)_2], J_2$.

Organische Derivate von den unorganischen Verbindungen der Elemente der Stickstoffgruppe.

Die Aehnlichkeit, welche die correspondirenden unorganischen Verbindungen des Stickstoffs, Phosphors, Arsens und Antimons haben, zeigt sich bekanntlich in fast noch höherem Grade bei den organischen Derivaten derselben, die zu ihnen in ähnlichem Verhältnisse stehen, wie die Alkoholsäuren und Alkohole zur Kohlensäure und das Aethylen zum Kohlenoxyd. Auch sie lassen sich gröfstentheils auf je zwei unorganische

Typen zurückführen, nämlich, wenn wir die unorganischen Sauerstoffverbindungen als solche wählen, auf : NO_3, PO_3, AsO_3, SbO_3 (oder auch auf H_3N, H_3P, H_3As, H_3Sb) und auf die Verbindungen : NO_5, PO_5, AsO_5, SbO_5.

Die Abkömmlinge von H_3N, H_3P, H_3As, H_3Sb, nämlich die Amine und Amide, ferner die Phosphine, Arsine und Stibine, zu welchen letzteren das Trimethylphosphin: $(C_2H_3)_3P$, das Triäthylarsin : $(C_4H_5)_3As$ und Triäthylstibin : $(C_4H_5)_3Sb$ zählen, sind unlängst von Hofmann in einer ausführlichen Abhandlung *) zusammengestellt. Ich kann indessen seinen Ansichten nicht in allen Punkten beipflichten.

Wenn aus Essigsäure und Ammoniak Acetamid wird, so sind bezüglich der Zusammensetzungsweise dieses Products zwei Fälle möglich. Entweder bleibt der Typus Kohlensäure erhalten, von welchem die Essigsäure abstammt, oder derselbe geht in dem des Ammoniaks unter, und es prädominirt dann im Acetamid der Typus Ammoniak. Erstere Vorstellung liegt in der Formel : $(C_2H_3)[C_2O_2]$, Ad (Ad $=$ H_2N) ausgesprochen, welche ausdrückt, dafs die Verbindung eine ähnliche Zusammensetzung habe, wie das Acetoxylchlorid : $(C_2H_3)[C_2O_2]$, Cl. Der zweiten Auffassung gemäfs würde die Formel : $\left.\begin{matrix}(C_2H_3)[C_2O_2] \\ H_2\end{matrix}\right\}N$ die Zusammensetzungsweise des Acetamids ausdrücken. Diese letztere Betrachtungsweise ist als die richtige allgemein anerkannt.

Anders verhält es sich mit dem Uebergange der zweibasischen Säuren in die Aminsäuren. Bei letzteren ist augenscheinlich der Typus Ammoniak in dem der Säure aufgegangen. Die Succinaminsäure hat nicht die Zusammensetzungsweise des Ammoniaks oder des Ammoniumoxydhydrats, sondern die der Bernsteinsäure, sie ist aus dieser einfach durch

---

*) On Ammonia and its derivatives. London 1859.

Austausch eines der beiden extraradicalen Sauerstoffatome gegen 1 Atom Amid hervorgegangen und darum nicht mehr wie jene zweibasisch, sondern einbasisch :

Bernsteinsäure $2\,HO\,.\,(C_4H_4)''\left(\begin{matrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{matrix}\right),\ O_2$

Succinaminsäure $HO\,.\,(C_4H_4)''\left(\begin{matrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{matrix}\right)(H_2N),\ O.$

Viele Chemiker betrachten die Succinaminsäure nach der Formel : $\left.\begin{matrix}[C_8H_4O_4]''H_2N\\H\end{matrix}\right\}O$ zusammengesetzt, welche gleichbedeutend ist mit dem Ausdruck : $\left.\begin{matrix}[C_8H_4O_4]''\\H_2\end{matrix}\right\}N,\ O\,.\,HO$, d. h. als eine vom Ammoniumoxydhydrat derivirende Verbindung, welche an der Stelle von zwei Atomen Wasserstoff des Ammoniums das zweiatomige Radical : $(C_8H_4O_4)$ enthält.

Diese Betrachtungsweise läfst, meine ich, unerklärt, wefshalb die zweibasischen und nicht auch die einbasischen Säuren Aminsäuren geben, wefshalb z. B. nicht eine Aminsäure existirt von der Zusammensetzung :

$$\left.\begin{matrix}(C_4H_3O_2)'\\(C_4H_3O_2)'\\H_2\end{matrix}\right\}N,\ O\,.\,HO,$$

die von der Succinaminsäure nur darin verschieden sein würde, dafs sie zwei Atome des einatomigen Acetoxyls an der Stelle des zweiatomigen Succinyls enthielte. Ich kann defshalb den Chemikern nicht beipflichten, welche die Aminsäuren als ein Ammoniumoxydhydrat ansehen, sondern betrachte sie als solche Derivate der primären Säuren, welche eins (bei den dreibasischen Säuren auch zwei) der extraradicalen Sauerstoffatome durch Amid oder zusammengesetzte organische Amide ersetzt enthalten. Die dreibasische Citronsäure mufs folgerecht zwei Aminsäuren, eine zweibasische und eine einbasische liefern, wie wir solche in der That in der zweibasischen Citranilidsäure und der einbasischen Citrodianilidsäure kennen :

$2\,HO\,.\,[C_8H_4O_4]'',\ O_2$ Bernsteinsäure
$HO\,.\,[C_8H_4O_4]'',\ (H_2N)O$ Succinaminsäure
$HO\,.\,[C_8H_4O_4]'',\ \left(\begin{matrix}C_{12}H_5\\H\end{matrix}\Big\}N\right)O$ Succinanilidsäure
$3\,HO\,.\,[C_{12}H_5O_8]''',\ O_3$ Citronsäure
$2\,HO\,.\,[C_{12}H_5O_8]''',\ (H_2N)O_2$ Citraminsäure (unbekannt)
$2\,HO\,.\,[C_{12}H_5O_8]''',\ \left(\begin{matrix}C_{12}H_5\\H\end{matrix}\Big\}N\right)O_2$ Citranilidsäure
$HO\,.\,[C_{12}H_5O_8]''',\ (H_2N)_2O$ Citrodiaminsäure
$HO\,.\,[C_{12}H_5O_8]''',\ \left(\begin{matrix}C_{12}H_5\\H\end{matrix}\Big\}N\right)_2O$ Citrodianilidsäure
$HO\,.\,[C_{12}H_5O_8]''',\ (C_{12}H_5N)''O$ Citroanilsäure.

Wenn man den chemischen Character der von den mehrbasischen Säuren abstammenden Amide ins Auge fafst, so kann man nicht im Zweifel sein, dafs diese im Gegensatz zu den zugehörenden Aminsäuren dem Typus Ammoniak angehören. Bei dem Austausch sämmtlicher extraradicaler Sauerstoffatome gegen die Elemente von eben so vielen Atomen Amid, Anilid u. s. w. geht demnach der ursprüngliche Säuretypus in dem Ammoniaktypus unter :

$\left.\begin{matrix}(C_8H_4O_4)''\\H_4\end{matrix}\right\}N_2$ Succinamid

$\left.\begin{matrix}(C_8H_4O_4)''\\(C_{12}H_5)_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2$ Diphenylsuccinamid

$(C_8H_4O_4)_3''N_2$ Trisuccinamid

$\left.\begin{matrix}(C_{12}H_5O_8)'''\\H_6\end{matrix}\right\}N_3$ Citrylamid

$\left.\begin{matrix}(C_{12}H_5O_8)'''\\(C_{12}H_5)_3\\H_3\end{matrix}\right\}N_3$ Citryltriphenylamid.

Ueber die Unzulässigkeit der Vorstellung, dafs die Amidosäuren, z. B. Amidobenzoësäure und Amidopropionsäure in demselben Sinne wie die Oxaminsäure, Succinaminsäure u. s. w. als Aminsäuren zu betrachten seien, habe ich mich bereits S. 236 bei Gelegenheit der Beleuchtung von W u r t z' Ansichten über die Dibasicität der Milchsäure ausgesprochen.

Gleich wie mehrere Atome Kohlensäure oder Schwefelsäure in Folge von Substitutionen extraradicaler Sauerstoffatome durch zwei- oder dreiatomige Radicale sich zusammenlegen und damit mehrbasische Säuren erzeugen, so entstehen unter ähnlichen Verhältnissen durch Verschmelzen mehrerer Ammoniakatome die bekannten Di- und Triamide. Viele derselben, namentlich diejenigen, welche sauerstoffhaltige Säureradicale an der Stelle von Wasserstoffatomen enthalten, sind indifferente Körper. Diejenigen aber, welche fähig sind, sich mit Wasserstoffsäuren zu Salzen oder mit den Elementen des Wassers zu basischen Oxyden zu vereinigen, nehmen, wie sich voraussehen läfst, von den Wasserstoffsäuren und Wasser je zwei Atome auf. Zu den resultirenden Verbindungen dieser Art gehören:

$\left.\begin{matrix}(C_4H_4)''\\H_6\end{matrix}\right\}N_2, Cl_2$ Aethylen-Diammoniumchlorid

$\left.\begin{matrix}(C_4H_4)_2''\\H_4\end{matrix}\right\}N_2, Cl_2$ Diäthylen-Diammoniumchlorid

$\left.\begin{matrix}(C_4H_4)_3''\\H_2\end{matrix}\right\}N_2, Cl_2$ Triäthylen-Diammoniumchlorid

$\left.\begin{matrix}(C_4H_4)''\\(C_4H_5)_2\\H_4\end{matrix}\right\}N_2, Cl_2$ Aethylendiäthyl-Diammoniumchlorid

$\left.\begin{matrix}(C_4H_4)_2''\\(C_4H_5)_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2, Cl$ Diäthylendiäthyl-Diammoniumchlorid

$\left.\begin{matrix}(C_4H_4)_2''\\(C_4H_5)_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2, O_2$ Diäthylendiäthyl-Diammoniumoxyd

$\left.\begin{matrix}(C_4H_4)''\\(C_4H_5)_2\\(C_{12}H_5)_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2, J_2$ Aethylendiäthyldiphenyl-Diammoniumjodid.

So wenig es unter den von zwei Atomen Kohlensäure $\left(\begin{matrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{matrix}\right)O_4$ derivirenden Säuren, die durch Austausch von zwei extraradicalen Sauerstoffatomen gegen ein zweiatomiges Radical entstanden sind, eine giebt, die nicht zweibasisch ist, eben so wenig scheint mir Grund zu der Annahme

vorhanden zu sein, dafs neben den von zwei Atomen Ammoniak derivirenden zweiatomigen Verbindungen noch solche existiren, deren Ammoniume einatomig sind. Ich kann daher die Ansicht nicht theilen, dafs die Harnstoffe, das Melanilin und andere zwei Atome Stickstoff enthaltende Ammoniake wahre Diamine seien; ich halte dieselben vielmehr für Monoamine, worin eins der primären drei Wasserstoffatome durch ein Ammonium substituirt ist :

$$\left.\begin{matrix}[(C_2O_2)''H_2]N \\ H_2\end{matrix}\right\}N \qquad \text{Harnstoff}$$

$$\left.\begin{matrix}[(C_2O_2)''H_2]N \\ C_4H_5 \\ H\end{matrix}\right\}N \qquad \text{Aethylharnstoff}$$

$$\left.\begin{matrix}[(C_2O_2)''H_2]N \\ (C_4H_5)_2\end{matrix}\right\}N \qquad \text{Diäthylharnstoff}$$

$$\left.\begin{matrix}[(C_{12}H_5)_2H_2]N \\ C_2N \\ H\end{matrix}\right\}N \qquad \text{Melanilin.}$$

Zu diesen zwei Atome Stickstoff enthaltenden Monoaminen gehört auch das Amarin, während das isomere Hydrobenzamid, woraus es durch Umlagerung der Elemente entsteht, ein wirkliches Diamin ist, wie **Borodine** *) unzweifelhaft dargethan hat :

$$\left(\left.\begin{matrix}C_{12}H_5 \\ H\end{matrix}\right\}C_2\right)''_3 N_2 \,.\, 2\,HJ \qquad \text{Jodwasserstoff-Hydrobenzamid}$$

$$\left.\begin{matrix}\left(\left.\begin{matrix}C_{12}H_5 \\ H\end{matrix}\right\}C_2\right)''_2 N \\ \left(\left.\begin{matrix}C_{12}H_5 \\ H\end{matrix}\right\}C_2\right)''\end{matrix}\right\}N \,.\, HJ \qquad \text{Jodwasserstoffsaures Amarin.}$$

Aus demselben Grunde halte ich auch das Kyanäthin nicht, wie **Hofmann**, für ein Triamin, da es nur *ein* Atom Chlorwasserstoff u. s. w. bindet. Welche indessen seine

---

*) Diese Annalen CX, 78 ff.

rationelle Zusammensetzung ist, läfst sich zur Zeit noch nicht bestimmen.

Die oben ausgesprochene Ansicht, dafs in dem Doppelradical : $\left(\begin{matrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{matrix}\right)$ das eine Atom C_2O_2 durch ein anderes gleichwerthiges und ähnliches Radical, wie S_2O_4, substituirt werden könne, woraus dann das Doppelradical : $\left(\begin{matrix}C_2O_2\\S_2O_4\end{matrix}\right)$ entsteht, involvirt gewisser Mafsen die Annahme, dafs auch in dem Doppelradical $\left(\begin{matrix}N\\N\end{matrix}\right)$ der wirklichen Diamine das eine Atom N durch ein anderes analoges Element, z. B. Phosphor, sich müsse ersetzen lassen. Wirklich hat Hofmann neuerdings im Verlauf seiner genialen Forschungen über das Ammoniak Verbindungen von solcher Zusammensetzung erhalten, nämlich das Dioxydhydrat und Dibromid :

$$\left.\begin{matrix}(C_4H_4)''\\(C_4H_5)_3\\H_3\end{matrix}\right\}\left[\begin{matrix}N\\P\end{matrix}\right],\ O_2 . 2\,HO \qquad \left.\begin{matrix}(C_4H_4)''\\(C_4H_5)_3\\(C_2H_3)_3\end{matrix}\right\}\left[\begin{matrix}N\\P\end{matrix}\right],\ Br_2.$$

Die Körper H_3N, H_3P, H_3As und H_3Sb und ihre methylirten, äthylirten u. s. w. Abkömmlinge sind, wie das Carbonyl $[C_2O_2]$, zweiatomige Radicale und können gleich diesen sowohl zwei Atome Sauerstoff oder zwei Atome Chlor u. s. w., als auch je zwei heterogene einatomige Elemente, z. B. ein Atom Wasserstoff und ein Atom Sauerstoff, oder ein Atom Aethyl und ein Atom Jod aufnehmen. Zu den Verbindungen ersterer Art gehören das :

Triäthylstickstoffoxyd	$(C_4H_5)_3N, O_2$	(unbekannt)
Triäthylphosphoroxyd	$(C_4H_5)_3P, O_2$	
Triäthylarsenoxyd	$(C_4H_5)_3As, O_2$	
Triäthylantimonoxyd	$(C_4H_5)_3Sb, O_2$.	

Verbindungen der zweiten Art sind das :

Tetramethylstickstoffoxydhydrat	$(C_2H_3)_4N, O . HO$
Tetramethylphosphorjodür	$(C_2H_3)_4P, J$
Tetraäthylarsenjodür	$(C_4H_5)_4As, J$
Tetraäthylantimonoxydhydrat	$(C_4H_5)_4Sb, O . HO.$

Letztere lassen sich auf die Zusammensetzung der einbasischen Salpetersäure : $(NO_4)O$, Phosphorsäure : $(PO_4)O$ u. s. w. zurückführen, wenn man sich die vier intraradicalen Sauerstoffatome durch eben so viele positive Elemente ersetzt denkt.

Wenn in gleicher Weise die intraradicalen Sauerstoffatome der parallel laufenden Verbindungen : $[NO_2],O$, $[PO_2],O$, $[AsO_2], O$ und $[SbO_2], O$ durch positive Radicale, z. B. Methyl oder Amyl substituirt werden, so resultiren die theilweise freilich noch unbekannten Körper :

$(C_2H_3)_2N, O$	unbekannt
$(C_2H_3)_2P, O$	unbekannt
$(C_2H_3)_2As, O$	Dimethylarsenoxyd
$(C_{10}H_{11})_2Sb, O$	Diamylantimonoxyd.

Bemerkenswerther Weise verwandelt sich das Dimethylarsenoxyd (Kakodyloxyd) durch Aufnahme von zwei Atomen Sauerstoff nicht, wie man erwarten sollte, in eine dreibasische Säure : $3 HO . (C_2H_3)_2As, O_3$, sondern in die einbasische Kakodylsäure : $HO . (C_2H_3)_2[AsO_2], O$. Es treten hier also diese beiden Sauerstoffatome in das Radical ein, und es steht demnach die Kakodylsäure zur dreibasischen Arsensäure in einem ähnlichen Verhältnisse, wie die einbasische Essigsäure zur zweibasischen Kohlensäure :

$$\underbrace{2 HO . [C_2O_2], O_2}_{\text{Kohlensäure}} \qquad \underbrace{3 HO . [AsO_2], O_3}_{\text{Arsensäure}}$$

$$\underbrace{HO . (C_2H_3)[C_2O_2], O}_{\text{Essigsäure}} \qquad \underbrace{HO . (C_2H_3)_2[AsO_2], O}_{\text{Kakodylsäure.}}$$

Es läfst sich voraussagen, dafs der noch zu entdeckende Körper : $HO . \left.\begin{matrix}(C_2H_3)_2\\H_2\end{matrix}\right\} As, O$, das Dimethylarseniumoxydhydrat

durch Oxydation in Kakodylsäure sich verwandeln wird, gleich wie der in gewisser Weise ähnlich constituirte Alkohol Essigsäure erzeugt.

$$\underbrace{HO.\left\{\begin{matrix}C_2H_3\\H_2\end{matrix}\right\}C_2,O}_{\text{Alkohol}} + 4O = \underbrace{HO.(C_2H_3)[C_2O_2],O}_{\text{Essigsäure}} + 2HO$$

$$\underbrace{HO.\left\{\begin{matrix}(C_2H_3)_2\\H_2\end{matrix}\right\}As,O}_{\text{Dimethylarsenium-oxydhydrat}} + 4O = \underbrace{HO.(C_2H_3)_2[AsO_2],O}_{\text{Kakodylsäure.}} + 2HO$$

Die unlängst von Baeyer entdeckten Verbindungen des zweiatomigen Monomethylarsens lassen sich auf die noch unbekannte zweibasische arsenige Säure : $[AsO],O_2$ beziehen, deren intraradicales Sauerstoffatom durch ein Atom Methyl ersetzt ist, oder auch als Abkömmling der ebenfalls noch hypothetischen dreibasischen Säure: As,O_3 betrachten, zu der sie dann in ähnlicher Beziehung stehen würden, wie die zweibasische Hydrophosphorsäure zur dreibasischen Phosphorsäure :

Monomethylarsenoxyd	$(C_2H_3)As,O_2$
Monomethylarsenchlorid	$(C_2H_3)As,Cl_2$.

Die zweibasische Monomethylarsensäure derivirt augenscheinlich von der dreibasischen Arsensäure; sie ist zweibasisch, weil sie eins der drei extraradicalen Sauerstoffatome der Arsensäure durch ein heterogenes positives Element ersetzt enthält :

Arsensäure	$3HO.[AsO_2],O_3$
Monomethylarsensäure	$2HO.(C_2H_3)[AsO_2],O_2$.

Organische Körper die von den unorganischen Verbindungen (den Oxyden) der Haloïde deriviren, sind noch keine bekannt, doch werden mit der Zeit gewifs auch solche Abkömmlinge z. B. der chlorigen Säure oder Chlorsäure ent-

deckt werden, die zu diesen bezüglich ihrer Zusammensetzungsweise sich verhalten, wie das Dimethylarsenoxyd zur arsenigen Säure und das Tetramethylphosphoroxydhydrat zum Phosphorsäurehydrat :

$\underbrace{[AsO_2], O}$ arsenige Säure	$\underbrace{[ClO_2], O}$ chlorige Säure
$\underbrace{(C_2H_3)_2As, O}$ Dimethylarsenoxyd	$\underbrace{(C_2H_3)_2Cl, O}$ Dimethylchloroxyd
$\underbrace{HO . [PO_4], O}$ einbasische Phosphorsäure	$\underbrace{HO . [ClO_4], O}$ Chlorsäure
$\underbrace{HO . (C_2H_3)_4P, O}$ Tetramethylphosphoroxydhydrat	$\underbrace{HO . (C_2H_3)_4Cl, O}$ Tetramethylchloroxydhydrat.

In gleicher Weise bleiben auch die organischen Abkömmlinge der unorganischen Bor- und Siliciumverbindungen noch zu entdecken.

Die organischen Verbindungen, welche Metalle enthalten, stehen eben so wie obige Derivate der Kohlensäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure u. s. w. im genauesten natürlichen Zusammenhange zu den unorganischen Metalloxyden, Chloriden u. s. w. und sind aus diesen meist auch durch directe Substitution entstanden. Es deriviren

die Verbindungen	von dem Typus :
$(C_4H_5)K$	$K\ O$
$(C_4H_5)Na$	$Na\ O$
$(C_4H_5)Zn$	$Zn\ O$
$(C_4H_5)_3Bi$	Bi, O_3
$(C_4H_5)Bi, O_2$	Bi, O_3
$(C_4H_5)_2Pb$	$Pb\ O_2$
$(C_4H_5)_3Pb_2, O$	Pb_2O_4
$(C_4H_5)Hg$	$Hg\ O$
$(C_4H_5)Hg_2, O$	Hg_2O_2
$(C_4H_5)_2Sn$	$Sn\ O_2$
$(C_4H_5)SnO$	$Sn\ O_2$
u. s. w.	u. s. w.

Indem wir so alle organische chemische Körper auf die unorganischen Verbindungen des gemeinschaftlichen einfach-

sten Stammradicals zurückführen, bauen wir uns die Brücke, über welche fortschreitend wir allmälig und sicher zur richtigen Erkenntnifs von der Zusammensetzungsweise auch der complicirtesten chemischen Verbindungen der organischen Natur gelangen werden, wo hingegen die Bemühungen derjenigen, welche alle jene Verbindungen allein von den vier Typen : Wasserstoff, Chlorwasserstoff, Wasser und Ammoniak ableiten, von Verbindungen, die mit der Mehrzahl der organischen Körper auch nicht entfernt in einem natürlichen Zusammenhange stehen, blofs zu einem todten Schematismus geführt haben.

Marburg, den 27. September 1859.

Notiz über die Verbindungen des Cyans mit den Amidosäuren;

von *Peter Griefs* und Dr. *A. Leibius*.

Da die Amidobenzoësäure, wie Gerland und Cahours zuerst gezeigt haben, deutlich basische Eigenschaften besitzt, so glaubten wir erwarten zu dürfen, dafs sie sich in ähnlicher Weise, wie Hofmann vom Anilin nachgewiesen hat, mit Cyan zu einem neuen basischen Körper vereinige. Wir haben in der That gefunden, dafs sich beide direct mit einander verbinden. Das Product verhält sich jedoch nicht wie eine Basis, sondern hat entschieden saure Eigenschaften.

Leitet man in eine kalt gesättigte Lösung von Amidobenzoësäure einen Strom Cyangas, so färbt sich die Flüssigkeit unter Wärmeentwickelung bald gelb und nach einiger Zeit setzt sich die Verbindung von Amidobenzoësäure mit

Cyan als gelber krystallinischer Niederschlag ab. Nach wiederholtem Auskochen mit Alkohol ist sie vollkommen rein.

I. 0,297 Grm. der bei 100° C. getrockneten Substanz gaben, mit Kupferoxyd verbrannt, 0,623 Grm. Kohlensäure und 0,1055 Grm. Wasser.

II. 0,2795 Grm. gaben 0,5875 Grm. Kohlensäure und 0,102 Grm. Wasser.

III. 0,365 Grm. gaben 64,1 CC. Stickgas von 0° C. und bei 760^{mm} Druck = 0,0805 Grm.

Hieraus berechnet sich die Formel : $C_{18}H_7N_3O_4$, nämlich :

	berechnet		gefunden		
			I.	II.	III.
C_{18}	108	57,2	57,2	57,3	—
H_7	7	3,7	3,9	4,0	—
N_3	42	22,2	—	—	22,1
O_4	32	16,9	—	—	—
	189	100,0.			

Die Verbindung enthält demnach die Elemente von 1 Atom Amidobenzoësäure und 2 At. Cyan : $HO . C_{14}\left\{\begin{matrix}H_4\\H_2N\end{matrix}\right\}O_3 + 2C_2N$. Sie stellt, wie erwähnt, eine gelbe krystallinische Masse dar, ist unlöslich in Wasser, kaum löslich in Alkohol und Aether. Sie bildet mit Basen Salze.

Von starker Salzsäure wird sie unter Bildung eines weifsen, süfs schmeckenden Körpers zersetzt, der jedoch keine Amidobenzoësäure zu sein scheint. — Starke Salpetersäure erzeugt ebenfalls ein neues Zersetzungsproduct.

Wir haben gefunden, dafs eine grofse Anzahl von Amidosäuren sich in derselben Weise mit Cyan verbindet. Bei Einwirkung von Cyan auf Amidoanissäure erhält man eine amorphe gelbrothe Säure, bei Einwirkung auf Amidodinitrophenylsäure einen schön braunrothen Niederschlag.

Wie die Amidosäuren, so verbinden sich auch ihre Aether direct mit Cyangas. Wahrscheinlich sind die resultirenden Körper die Aether obiger Säuren.

Wir haben auch noch die Einwirkung von Chlorcyangas auf Amidosäuren untersucht, ohne jedoch bislang zu bestimmten Resultaten gelangt zu sein.

Leider sind wir für den Augenblick aufser Stande, diese Versuche zum Abschlufs zu bringen; doch dürfte der eine von uns vielleicht bald Gelegenheit haben, sie wieder aufzunehmen.

Vorläufige Notiz über einige neue Verbindungen, welche Wasserstoff durch Stickstoff vertreten enthalten;

von *Peter Griefs.*

Das S. 205 ff. beschriebene Verhalten der Amidophenylsäuren gegen salpetrige Säure liefs erwarten, dafs andere Amidoverbindungen unter gleichen Verhältnissen ähnliche Zersetzungsproducte liefern würden. Ich habe in dieser Richtung die Amidobenzoësäure, Amidotoluylsäure und Amidocuminsäure, ferner die Amidoanissäure, Anilin und Nitranilin u. a. m. untersucht, und folgende in mehrfacher Hinsicht abweichende Resultate erhalten.

Leitet man salpetrige Säure in eine alkoholische Lösung von Amidobenzoësäure, so scheidet sich alsbald eine beträchtliche Menge eines gelben Körpers ab von der empirischen Zusammensetzung : $C_{28}H_{11}N_3O_8$.

Seine Bildung geschieht nach folgender Gleichung :

$$\underbrace{C_{28}H_{14}N_2O_8}_{\text{2 Atom Amido-benzoësäure}} + NO_3 = \underbrace{C_{28}H_{11}N_3O_8}_{\text{neuer Körper}} + 3\,HO$$

Diese aus gelben Kryställchen bestehende Verbindung ist eine zweibasische Säure, unlöslich in Wasser, kaum löslich in Alkohol und Aether. Das Kalisalz ist nach der Formel : $2\,KaO \,.\, C_{28}H_9N_3O_6$ zusammengesetzt. Die wässerige Lösung desselben erzeugt in den Salzlösungen der meisten alkalischen Erden und Metalloxyde schwer lösliche Niederschläge.

Ihre Entstehung, Zusammensetzung und chemisches Verhalten sprechen dafür, dafs sie eine Doppelsäure ist, bestehend aus 1 Atom Amidobezoësäure und 1 Atom Diazobenzoësäure, wie folgende Formel ausspricht :

$$\text{Diazobenzoë-Amidobenzoësäure} \;:\; 2HO \,.\, \left\{ \begin{matrix} C_{14}\left(\begin{matrix} H_4 \\ H_2N \end{matrix}\right)O_3 \\ C_{14}\left(\begin{matrix} H_3 \\ N_2 \end{matrix}\right)O_3 \end{matrix} \right\}.$$

Ihre Bildung ist demnach ganz analog der des Diazonitrophenols aus Amidonitrophenylsäure, nur tritt hier nicht das Product, die Diazobenzoësäure, für sich auf, sondern bleibt in Verbindung mit einem anderen Atom unzerlegter Amidobenzoësäure, obige Doppelsäure bildend. Es ist auf keine Weise gelungen, auch dies zweite Atom Amidobenzoësäure in Diazobenzoësäure zu verwandeln.

Ueber das chemische Verhalten jener Doppelsäure habe ich folgende Beobachtungen gemacht. Starke Salpetersäure verwandelt sie in Trinitrooxybenzoësäure, salpetrige Säure bei Gegenwart von Wasser in Oxybenzoësäure.

Eine sehr interessante Umsetzung erfährt sie durch Salzsäure; sie nimmt nämlich davon zwei Atome auf und zerfällt damit unter Entbindung von Stickgas in die salzsaure Verbindung von Amidobenzoësäure und in Chlorbenzoësäure, nach folgender Gleichung :

$$\underbrace{2\,HO.\left\{\begin{matrix}C_{14}\left(\begin{matrix}H_4\\H_2N\end{matrix}\right)O_3\\C_{14}\left(\begin{matrix}H_3\\N_2\end{matrix}\right)O_3\end{matrix}\right\}}_{\text{Doppelsäure}} + 2\,HCl = \underbrace{HO.C_{14}\left(\begin{matrix}H_4\\H_2N\end{matrix}\right)O_3,HCl}_{\text{Chlorwasserstoff-Amidobenzoësäure}} + \underbrace{HO.C_{14}\left(\begin{matrix}H_4\\Cl\end{matrix}\right)O_3}_{\text{Chlorbenzoësäure}} + 2\,N.$$

Durch gleiche Behandlung der Doppelsäure mit Brom-, Jod-, Cyan- und Fluorwasserstoffsäure erfolgt eine gleiche Zersetzung und Bildung von Brom-, Jod- und Cyanbenzoësäure, wahrscheinlich auch Fluorbenzoësäure.

Die so erhaltene Brombenzoësäure bildet leicht flüchtige weifse Krystalle.

Die Jodbenzoësäure schiefst in Nadeln an, ist schwer in Wasser, leicht in Alkohol löslich, ohne Zersetzung sublimirbar. Rauchende Salpetersäure verwandelt sie in Nitrojodbenzoësäure. Ihr Silbersalz : $AgO\,.\,C_{14}\left(\begin{matrix}H_4\\J\end{matrix}\right)O_3$ ist weifs, in Wasser und Alkohol unlöslich.

Den Aether der Diazobenzoë-Amidobenzoësäure erhält man durch Behandeln des Amidobenzoësäureäthers mit salpetriger Säure. Er hat die Zusammensetzung :

$$2\,C_4H_5O\,.\left\{\begin{matrix}C_{14}\left(\begin{matrix}H_4\\H_2N\end{matrix}\right)O_3\\C_{14}\left(\begin{matrix}H_3\\N_2\end{matrix}\right)O_3\end{matrix}\right\},$$

krystallisirt in prachtvollen gelben Nadeln.

Durch Einwirkung der salpetrigen Säure auf Amidotoluylsäure und Amidocuminsäure unter den obigen gleichen Verhältnissen erhält man die Säuren : $C_{32}H_{15}N_3O_8$ und $C_{40}H_{23}N_3O_8$, d. i.:

$$\text{Diazotoluyl-Amidotoluylsäure} \;:\; 2\,HO\,.\left\{\begin{matrix}C_{16}\left(\begin{matrix}H_6\\H_2N\end{matrix}\right)O_3\\C_{16}\left(\begin{matrix}H_5\\N_2\end{matrix}\right)O_3\end{matrix}\right\}$$

$$\text{Diazocumin-Amidocuminsäure} \;:\; 2\,HO\,.\left\{\begin{matrix}C_{20}\left(\begin{matrix}H_{10}\\H_2N\end{matrix}\right)O_3\\C_{20}\left(\begin{matrix}H_9\\N_2\end{matrix}\right)O_3\end{matrix}\right\}.$$

Beide sind in ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften der Diazobenzoë-Diamidobenzoësäure sehr ähnlich.

Die Amidoanissäure verwandelt sich bei gleicher Behandlung mit salpetriger Säure in ein gelbgrünes Pulver von der Zusammensetzung : $C_{32}H_{15}N_3O_{12}$ d. i. :

$$\text{Diazoanis-Diamidoanissäure} : 2\,HO \cdot \left\{ \begin{array}{l} C_{16}\left(\begin{array}{c} H_6 \\ H_2N \end{array}\right)O_5 \\ C_{16}\left(\begin{array}{c} H_5 \\ N_2 \end{array}\right)O_5 \end{array} \right\}.$$

Diese zweibasische Doppelsäure ist in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether kaum löslich. Chlor, Brom, Salpetersäure u. s. w. erzeugen damit eine Menge neuer Producte. Salzsäure und Jodwasserstoffsäure bewirken die nämliche Spaltung und erzeugen damit ähnliche Verbindungen, wie bei der Diazobenzoë-Amidobenzoësäure.

Sie bildet mit Alkalien schön krystallisirende Salze von goldgelber Farbe, die jedoch in Lösung unter Stickstoffentbindung sich leicht zersetzen. Das Kalisalz ist nach der Formel : $2\,KO \cdot C_{32}H_{13}N_3O_{10}$ zusammengesetzt.

Der Aether dieser Doppelsäure : $2\,C_4H_5O \cdot C_{32}H_{13}N_3O_{10}$ entsteht bei Einwirkung von salpetriger Säure auf den Amidoanissäureäther, er bildet schöne hellrothe Krystalle.

Wenn man Anilin in verdünnter alkoholischer Lösung mit salpetriger Säure behandelt und die Lösung nach einiger Zeit mit Wasser vermischt, so scheiden sich schöne gelbe Krystalle von der Zusammensetzung : $C_{24}H_{11}N_3$ aus. Ihre Bildung geschieht nach der Gleichung :

$$\underbrace{C_{24}H_{14}N_2}_{\text{2 Atom Anilin}} + NO_3 = \underbrace{C_{24}H_{11}N_3}_{\text{neuer Körper.}} + 3\,HO$$

Diese Substanz ist sehr leicht löslich in Alkohol, in Wasser beinahe unlöslich. Sie scheint schwach basische Eigenschaften zu haben.

Bei gleicher Behandlung von α Nitranilin (erhalten aus Dinitrobenzol mit Schwefelammonium) mit salpetriger Säure entsteht ein in rubinrothen Nadeln krystallisirender Körper von der Zusammensetzung : $C_{24}H_9(NO_4)_2N_3$. Er ist schwerlöslich in Alkohol, spaltet sich mit Salzsäure in zwei Körper, von denen der eine Nitranilin ist. Mit Chlor und Brom erzeugt er krystallinische Producte.

Aehnliche Verbindungen erhält man aus dem Toluïdin und Nitrotoluïdin.

Ich hoffe, die Details dieser Untersuchungen, welche ich zum Theil im Laboratorium des Prof. Kolbe zu Marburg, zum Theil im Laboratorium des Prof. Hofmann zu London ausgeführt habe, binnen Kurzem mittheilen zu können.

Ueber Copalharz und die Producte seiner Zersetzung durch die Wärme;

von Prof. *J. J. Schibler* in Aarau*).

Die nachfolgende Untersuchung über die Substanzen, welche man beim Erhitzen des Copalharzes erhält, liefert in dem Umfange, bis zu welchem sie gegenwärtig vollendet ist, einen Beitrag zur Geschichte des Verhaltens organischer Materien in der Wärme. Die Aufforderung von Seiten der hiesigen Firnifsfabrik Landolt und Comp., eine Untersuchung über die Verwendbarkeit des Copalöls anzustellen, gab Veranlassung zu derselben.

*) Aus dem Programm der Aargauischen Kantonsschule, April 1859, mitgetheilt.

Das Copalharz stammt bekannlich von Bäumen der Gattung Hymenäa her. Das Harz selbst war nach einander Gegenstand der Untersuchungen von Berzelius, Filhol und Unverdorben (Journal de Chimie et de Pharmacie I, 301, 507; Berzelius' Jahresbericht für 1842, 459; Berzelius' Lehrbuch der organischen Chemie). Filhol stellte drei Arten des Copals auf, deren Name und Zusammensetzung folgende sind:

Copal von Calcutta		von Bombay		von Madagascar	
C	80,66	C	79,70	C	79,80
H	10,57	H	9,90	H	10,78
O	8,77	O	10,40	O	9,42
	100,00		100,00		100,00.

Filhol unterwarf nebstdem den ostindischen Copal noch einer näheren Analyse und fand, dafs er aus einem α Harz = $C_{40}H_{31}O_5$ (löslich in absolutem Alkohol), einem β Harz = $C_{40}H_{31}O_8$ (unlöslich in Aether und Alkohol) und einem γ Harz = $C_{40}H_{31}O_2$ (unlöslich in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln organischer Körper) bestehe.

Die Copalsorten, welche in hiesiger Fabrik zur Darstellung von Firnifs verwendet werden, sind afrikanische und Copal von Manilla. Manillacopal ist schön gelblich, sehr hart und von muschligem Bruch; der afrikanische schmutzig weifs und etwas weicher. Es schien mir von Interesse zu sein, die beiden Copalsorten zu analysiren und dann die Analysen sowohl unter sich als mit denjenigen von Filhol zu vergleichen.

I. 0,365 Grm. Manillacopal gaben 1,036 CO_2 u. 0,329 HO,
II. 0,245 „ vom afrik. Copal gaben 0,716 CO_2 u. 0,228 HO.

	I.		II.
C	79,35	C	79,62
H	10,27	H	10,32
O	10,39	O	10,06
	100,00		100,00.

Eine kleine Abweichung der Resultate der Analysen von denen Filhol's kann nicht befremden, da auch Berzelius, Filhol und Unverdorben dieselbe Beobachtung gemacht haben. So fand Filhol, dafs ein Copal von Calcutta, der in Pulverform einen Monat lang dem Zutritt der Luft, und ein anderer, der beim Pulverisiren geschlämmt wurde und nachher ebenfalls dem Zutritt der Luft ausgesetzt war, zusammengesetzt waren wie folgt :

Ersterer		Zweiter	
C	77,05	C	71,34
H	10,06	H	9,22
O	12,89	O	19,44
	100,00		100,00.

Berzelius und Unverdorben erklären diese Erscheinung durch eine beständige Sauerstoffaufnahme von Seiten der Harze, die um so bedeutender ist, unter je günstigeren Umständen sie der Luft ausgesetzt sind.

Einige Copalsorten (wahrscheinlich beruht diefs auf einer gröfseren oder geringeren Sauerstoffaufnahme) sollen sich nach Schlofsberger (Organische Chemie S. 424) unmittelbar in Terpentin- und Leinöl auflösen, andere, wie die oben analysirten, müssen zuerst einer theilweisen trockenen Destillation (Schmelzung) unterworfen werden, um auflöslich zu sein.

Die Destillation wird in der hiesigen Fabrik in geräumigen kupfernen Blasen ausgeführt, welche mit Condensationsröhren verbunden sind, die aus der Hütte hinaus ins Freie führen; früher liefs man die Destillationsproducte in die Luft entweichen, was aber unangenehme Folgen auf die Arbeiter hatte. Wenn man am Ende der Condensationsröhren ein Gefäfs hinstellt, so bekommt man reichliche Mengen des rohen Copalöls. Unterwirft man in einer Glasretorte Copalharz der trockenen Destillation, so schmilzt er zuerst zu einer dicken zähen Flüssigkeit. Hierauf geht unter starkem

Aufblähen eine klare Flüssigkeit von stark saurer Reaction über, der bald Oeltropfen beigemischt sind; meistens sind auch schon die ersten Portionen des Destillates ölhaltig. Zu gleicher Zeit läfst sich die Masse in der Retorte zusammen, wird ganz dünnflüssig und leicht beweglich. Von nun an besteht das Destillat aus einem Oel von eigenthümlichem Geruch, mit nur wenig Wasser gemischt. In der Retorte bleibt zuletzt nur ein geringer Rückstand von dunkelbrauner Farbe, der in der Kälte zu einer zähen, pechartigen Masse erstarrt. Das Oel, welches ich der Untersuchung unterworfen habe, stammte aus der Fabrik.

Das rohe Copalöl ist, je nachdem es vom Manilla- oder afrikanischen Copal kommt, äufserlich in der Farbe verschieden: Manillacopal giebt ein dunkelbraunes, afrikanischer Copal ein grünlich gefärbtes Destillat von aufgelöstem Kupfer, was wohl darin seinen Grund hat, dafs letzterer eine gröfsere Hitze zur Schmelzung und Zersetzung bedarf, als der erstere. Beide Destillate haben im Uebrigen einen unangenehmen Geruch und wüsten Geschmack. Sie bestehen, wie ich in der Folge zu zeigen beabsichtige, aus einem Kohlenwasserstoff, aus wahrscheinlich einem Gemisch von sauerstoffhaltigen Oelen und aus Copalsäure, einem theerartigen Körper und Wasser, während in den Fabriken in den kupfernen Kesseln ein Körper zurückbleibt, der nach dem Erkalten zu einem dunkelbraunen spröden Harze erstarrt, das in Leinöl u. s. w. aufgelöst den Copalfirnifs bildet.

A. *Die Copalöle.*

Das rohe Destillat des Copals wurde, sowie es aus der Fabrik bezogen ward, zuerst für sich in einer geräumigen Retorte destillirt; es wurde so ein Oel von gelber Färbung erhalten, während in der Retorte ein braunschwarzer, zäher, pechartiger Rückstand blieb. Das Oel wurde dann mit ver-

dünnter Aetzkalilösung versetzt, längere Zeit unter häufigem Umschütteln stehen gelassen, wobei sich ein rother Absatz bildete, zuletzt mit der Pipette abgezogen, über Chlorcalcium entwässert und mit eingesenktem Thermometer der Destillation unterworfen. Das so gereinigte Oel beginnt gegen 160° zu sieden; das Thermometer steigt zuerst ganz langsam, später immer rascher; bei einer Temperatur von 260° C. wurde die Destillation unterbrochen. Das Destillat ward in 3 Portionen aufgefangen und zwar :

1. Portion von 160 bis 165° (1/2 der Gesammtmenge des Oeles geht hier über),
2. „ „ 165 „ 215°,
3. „ „ 215 „ 260°.

Untersuchung der ersten Portion. Siedepunkt 160 bis 165° C. — Das Oel war noch schwach gelblich gefärbt und wurde defshalb vor der Analyse nochmals mit Aetzkalilösung behandelt, wobei es sich entfärbte, über CaCl gestellt, wieder destillirt und dann der Analyse unterworfen. Mit Kupferoxyd verbrannt gaben :

I. 0,153 Grm. 0,475 CO_2 und 0,164 HO,
II. 0,174 „ 0,540 CO_2 „ 0,184 HO.

	I.		II.
C	84,53	C	84,61
H	11,87	H	11,76
O	3,60	O	3,63
	100,00		100,00.

Ein so geringer Gehalt an Sauerstoff schien mir nur Eine Alternative zuzulassen : Entweder war das Oel noch wasserhaltig, oder ein Kohlenwasserstoff mit einem anderen in höherer Temperatur siedenden sauerstoffhaltigen Oele gemischt. Es wurde defshalb dasselbe nochmals über Stücken von Aetzkalk und Chlorcalcium stehen gelassen und destillirt, aber bei der Analyse zeigte es dieselbe Zusammensetzung. Es wurde nun

das Oel zur Zerstörung des anderen sauerstoffhaltigen Bestandtheils mehrere Monate lang mit Stücken festen Aetzkali's unter beinahe alltäglichem Umschütteln hingestellt, wobei sich am Boden des Glases eine rothe Masse absetzte; hierauf davon abgegossen, mit Aetzkalkstücken versetzt, destillirt, über CaCl gebracht und nochmals destillirt. Eine solche, lange Zeit dauernde Einwirkung von festem Aetzkali ist, wie ich mich überzeugt habe, durchaus nothwendig zur Entfernung des sauerstoffhaltigen Oeles, indem eine Portion davon über festes Aetzkali destillirt mit nur geringer Abweichung noch die oben angeführte Zusammensetzung zeigte.

I. 0,256 Grm. Oel gaben jetzt 0,829 CO_2 u. 0,213 HO.

II. 0,236 Grm. „ „ „ 0,764 CO_2 u. 0,253 HO.

Berechnet man diese Mengen der gefundenen CO_2 und HO auf Procente an Kohlenstoff*) und Wasserstoff, so kommt in der That ein Kohlenwasserstoff heraus und zwar von der empirischen Formel $C_{20}H_{16}$.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	
C	88,35	88,08	88,24
H	11,73	11,87	11,76
	100,08	99,95	100,00.

Dieses Oel ist vollkommen farblos, dünnflüssig, von angenehmem Geruch, aber höchst unangenehmem Geschmack. Für sich destillirt geht es zwischen 160 und 165° über und hat ein spec. Gewicht von 0,951 bei 10° C. Im Wasser ist es unlöslich, doch nimmt dasselbe beim Schütteln damit seinen Geruch an, indem ein Theil des Oeles wegen des geringen Unterschiedes im spec. Gewicht lange Zeit suspendirt bleibt;

*) Das Kohlenstoffäquivalent zu 75 oder 6 angenommen, während in den unten angeführten Analysen des Bernsteinöles Döpping es zu 75,85 angenommen hat.

dagegen ist es auflöslich in Alkohol und Aether in jedem Verhältnifs. Es verbrennt angezündet mit hellleuchtender, stark rufsender Flamme, ganz ähnlich dem Terpentinöl, und löst Schwefel beim Erwärmen mit Leichtigkeit unter citrongelber Färbung; eben so ist es ein Auflösungsmittel für Caoutchouc. Wird das Oel mit rauchender kalter Salpetersäure zusammengebracht, so zeigt sich eine äufserst heftige Reaction, wobei dasselbe in eine rothbraune zähe Masse verwandelt wird, die beim Kochen mit weiteren Mengen von Salpetersäure sich ganz auflöst. Wasser fällt aus dieser Lösung einen schwefelgelben klumpigen Körper. Verdünnte SO_3 färbt das Oel beim Schütteln röthlich, concentrirte erhitzt sich damit sehr stark, wobei dasselbe unter Entwickelung von SO_2 zerstört wird.

Döpping hat bekanntlich auf Liebig's Veranlassung (diese Annalen LIV, 239) das Destillationsproduct des Bernsteins einer Untersuchung unterworfen, nachdem Pelletier, Walter und Elsner über denselben Gegenstand zu verschiedenen Resultaten gekommen waren. Döpping erhielt, als er das rothe Destillat mit verdünnter Kalilauge, geschmolzenem Aetzkali, verdünnter Schwefelsäure und zuletzt noch mit Aetzkalk und Chlorcalcium behandelt hatte, ein Oel, das zwischen 170 bis 190° C. überging. Bei der Analyse bekam er ein Resultat, das mit demjenigen des aus Copal erhaltenen Kohlenwasserstoffes übereinstimmt. Zwei Analysen gaben nämlich :

C	88,34	C	88,45
H	11,55	H	11,51
	99,89		99,96.

In seinem Verhalten gegenüber von Salpetersäure und Schwefelsäure, in Bezug auf seine Auflöslichkeit im Alkohol und Aether stimmt das Oel mit dem Copalkohlenwasserstoff überein, auch darin, dafs es Caoutchouc und Schwefel auf-

löst; dagegen nicht in Rücksicht auf Siedepunkt und spec. Gewicht. Döpping läfst es wegen des stets steigenden Siedepunkts seines Oeles unentschieden, ob es nur Ein Körper und die Erhöhung des Siedepunktes durch eine theilweise Zersetzung erklärlich, oder aber ein Gemisch von polymeren oder metameren Kohlenwasserstoffen von der Formel $C_{20}H_{16}$ sei. Derselbe Zweifel kann auch bei obigem Oele aufgeworfen werden, indem es, wie das aus Bernstein Erhaltene, keinen fixen Siedepunkt zeigt, auch bei jedesmaliger Destillation einen gelblichen Rückstand läfst. Wenn nun auch eine Identität nicht ausgesprochen werden kann, so ist doch schon die Thatsache interessant, dafs Copal und Bernstein in der Hitze Oele von derselben procentischen Zusammensetzung geben, und wir sehen auch hier wieder, da wie allbekannt noch eine grofse Zahl von Oelen von obiger Formel aufgefunden und untersucht sind, wie mannigfaltig die Gruppirung der Elemente auch bei nur binär zusammengesetzten Stoffen sein kann.

Zweite Portion (Siedepunkt 165 bis 215° C.). — Diese Partie des Destillates wurde mit Aetzkalilösung versetzt, einige Zeit damit stehen gelassen und wie das erstere häufig umgeschüttelt, dann mit Chlorcalcium entwässert und destillirt. Bei der ersten Analyse ergaben :

0,237 Grm. des Oeles 0,735 CO_2 u. 0,244 HO.

C	84,53
H	11,32
O	4,15
	100,00.

Dieses Oel ist noch beinahe ganz farblos, mit nur einem schwachen Stich in's Gelbliche. Man sieht aus der Zusammensetzung, wie auch leicht begreiflich, dafs es etwas mehr von den sauerstoffhaltigen Oelen von höherem Siedepunkt enthält.

Dritte Portion (Siedepunkt 215 bis 260° C.). — Der zuletzt übergegangene Theil des ursprünglichen Destillationsproductes wurde behufs der Reinigung wie das Vorhergehende behandelt. Es gaben

I.	0,296 Grm.	des Oeles	0,809 CO_2	u.	0,270 HO,
II.	0,151	„ „ „	0,412 CO_2	u.	0,138 HO,
III.	0,285	„ „ „	0,773 CO_2	u.	0,268 HO.

	I.		II.		III.
C	74,44	C	74,17	C	73,95
H	10,12	H	10,13	H	10,43
O	15,44	O	15,70	O	15,62
	100,00		100,00		100,00.

Auch nach mehrmaliger Destillation, wobei stets ein kleiner Rückstand bleibt, ist das Oel nicht farblos zu erhalten, sondern auch in dünnen Schichten deutlich gelb gefärbt. Es ist ferner dickflüssig und weniger leicht beweglich als der Kohlenwasserstoff, in Wasser unlöslich, dagegen in Alkohol und Aether sehr leicht. Schwefel wird von ihm ebenfalls aufgelöst, dagegen quillt Caoutchouc beim Kochen nur auf, ohne in bedeutender Menge gelöst zu werden. Gegen Schwefelsäure und Salpetersäure verhält es sich wie das erste. Sein spec. Gewicht wurde bei 10° C. = 0,965 gefunden.

Es ist höchst unwahrscheinlich, dafs dieses Oel ein einfaches ist, worauf schon das beständige Steigen des Thermometers bei der Destillation deutet. Es läfst sich auch keine annehmbare Formel auf obige procentische Zusammensetzung berechnen. Die einfachste Formel = $C_{12}H_{10}O_2$ würde z. B. fordern :

C	73,46
H	10,21
O	16,33
	100,00,

womit keine der obigen procentischen Zusammensetzungen im Einklang steht. Wohl ist es ein Gemisch von vielleicht zwei oder mehreren sauerstoffhaltigen Oelen.

Schönbein, dieser ausgezeichnete und unermüdliche Forscher über die Natur des Ozons und derjenigen Körper, welche den gewöhnlichen Sauerstoff in activen Zustand überzuführen im Stande sind, hat gezeigt (Verhandlungen der schweizerischen naturforschenden Gesellschaft in Trogen 1857, S. 72), wie nicht blofs durch Electricität und Phosphor, sondern auch durch eine Menge anderer Substanzen der gewöhnliche Sauerstoff in activen Zustand (Ozon) übergeführt werden könne, namentlich aber auch durch Bittermandelöl. Er zeigte diefs, indem er in ein Gläschen, das etwas jodkaliumhaltigen Stärkemehlkleister enthielt, einige Tropfen Bittermandelöl gofs und im Sonnenlicht schüttelte, worauf in wenig Secunden eine tiefe Bräunung eintrat.

Macht man den Versuch in ganz gleicher Weise mit dem oben beschriebenen Oele, so zeigt sich schon in der ersten Secunde beim Schütteln, ohne dafs hierzu directes Sonnenlicht nothwendig ist, zuerst eine rothe und bald darauf eine tief blaue Färbung. Ich habe durch Vergleichung gefunden, dafs das Copalöl viel kräftiger ozonisirend als Bittermandelöl wirkt. Auch der Kohlenwasserstoff zeigt, jedoch in etwas geringerem Grade, Ozonisirungsvermögen. Beide Oele verharzen ziemlich rasch an der Luft und trocknen zu einer durchsichtigen firnifsartigen Masse ein. Es scheint mir nun nicht unwahrscheinlich, dafs alle ätherischen Oele, bevor sie Sauerstoff aufnehmen und in Harze übergehen, zuvor den Sauerstoff in ozonisirten oder activen verwandeln. Merkwürdig, und bis jetzt noch unerklärlich ist mir aber, dafs Oel vom Siedepunkt 160 bis 165°, welches mit verdünnter Schwefelsäure und Aetzkali behandelt worden, ohne directe Einwirkung des Sonnenlichtes bei trüben Tagen in

einem Zimmer mit Jodkalium - Stärkekleister geschüttelt, nur nach langer Zeit eine Abscheidung des Jods bewirkte.

B. *Copalsäure.*

Noch gröfsere Schwierigkeiten als die Darstellung des Kohlenwasserstoffs bietet die bei der trockenen Destillation des Copals auftretende Säure dar. Es ist mir auch bis jetzt trotz verschiedener eingeschlagener Methoden nicht gelungen, ein Product zu erhalten, welches bei der Analyse ein richtiges Resultat versprochen hätte. Die Schwierigkeit der reinen Darstellung der Säure beruht nämlich darauf, dafs sie kaum oder gar nicht von dem Oele vollständig isolirt werden kann.

Der Weg, den ich zur Darstellung der Säure und des Barytsalzes behufs der Aequivalentgewichtsbestimmung bis jetzt noch am besten fand, ist folgender: In einen geräumigen Kolben wird etwas rohes Copalöl gebracht, mit destillirtem Wasser übergossen und umgeschüttelt. Das Wasser bekommt eine saure Reaction und einen von suspendirtem Oele herrührenden eigenen Geruch. Um einen Theil des Oeles zu entfernen wird abfiltrirt und das Filtrat mit Bleioxydhydrat gekocht, wieder filtrirt und dann in die Bleisalzlösung Schwefelwasserstoff eingeleitet, das Filtrat hernach in gelinder Wärme verdunstet. Man bekommt so eine dunkelrothbraune Masse, in der man durch das Mikroscop deutlich meist sternförmig gruppirte Nadeln erkennen kann. Die Säure ist aber in reinem Zustande ohne Zweifel farblos und daher die rothbraune Färbung blofs beigemischtem Oele zuzuschreiben.

Zur Darstellung des Barytsalzes wurde der wässerige Auszug des Oeles nach der Filtration mit Barytwasser versetzt und verdunstet. Auch dieses Salz bildet eine rothbraune, syrupartige Masse.

Hiermit ist nun, wie man sieht, die Untersuchung der Producte der trockenen Destillation des Copals nicht geschlossen, da gerade der interessanteste Körper, die Säure und ihre Salze, nicht beschrieben und analysirt sind. Ich habe im Sinne, mich mit dem Gegenstande weiter zu beschäftigen, und werde, wenn es mir zu bestimmten Resultaten zu gelangen möglich ist, dieselben später veröffentlichen.

Ueber Volumveränderung bei Lösung von Salzen;

von *Hugo Schiff.*

Zweite Abhandlung.

Die zweite Abhandlung über Berechnung des specifischen Gewichts geschmolzener Substanzen gab uns Gelegenheit zu einigen Bemerkungen über die Löslichkeit der betreffenden Verbindungen und über die bei der Lösung eintretenden Volumveränderungen *); die Fortsetzung der erstgenannten Untersuchungen **) erlaubt uns nun weitere Bemerkungen über den in der Aufschrift benannten Gegenstand.

Was zuerst die Löslichkeit verschiedener Salze betrifft, so erhalten wir die folgenden Zahlen, welche sich mit Ausnahme des Natriumhyposulfits (19°,5) auf eine Temperatur von 13 bis 15° C. beziehen.

*) Diese Annalen CIX, 325.

**) Diese Annalen CXIII, 183.

Salze	Procentgehalt der Lösung	Spec. Gewicht der Lösung	100 Theile Wasser lösen Theile Salz.	1 Theil Salz löst sich in Theilen Wasser	Procentgehalt der Lösung an wasserfreiem Salz
$S_2Na_2O_3 + 5 H_2O$	63,5	1,3875	171	0,585	45,8
$SKMgO_4 + 3 H_2O$	21,1	1,1467	27	3,7	15,4
$AsNa_2HO_4 + 12 H_2O$	35,9	1,1722	56	1,79	16,5
$AsNa_3O_4 + 12 H_2O$	21,1	1,1186	26,7	3,75	10,4
$PNa_3O_4 + 12 H_2O$	22,03	1,1035	28,3	3,94	9,5
$FeK_2Cy_3 + 1^1/_2 H_2O$	19,1	1,1211	23,6	4,23	16,6
$fe_2K_3Cy_6$	27,5	1,1630	38	2,63	27,5

Auffallend ist es, dafs das Salz $AsNa_2HO_4 + 12 H_2O$ eine fast $3^1/_2$ mal so grofse Löslichkeit besitzt, als das entsprechende Phosphat (35,9 zu 10,6 pC.), während die beiden Salze mit 3 Aeq. Natrium in ihrer Löslichkeit nur wenig von einander abweichen (21,1 zu 22 pC.).

In der früher gegebenen Zusammenstellung bezüglich der bei der Lösung eintretenden Volumveränderung fanden wir — mit Ausnahme des Chlorammoniums — in allen Fällen eine Volumverminderung. Dasselbe zeigt sich nun auch bei den Verbindungen, die wir heute in den Kreis unserer Betrachtungen ziehen. Bei den Salzen beziehen sich die mitzutheilenden Werthe auf die bei mittlerer Temperatur gesättigte Lösung :

Salze	Procentgehalt der Lösung	Sp. Gew. des Salzes	Volum von 100 Grm. Substanz *vor* der Lösung	Volum von 100 Grm. Substanz *nach* der Lösung	Contraction
$S_2Na_2O_3 + 5 H_2O$	63,5	1,734	73,29	72,07	0,984
$SKMgO_4 + 3 H_2O$	21,1	1,995	89,48	87,20	0,975
$AsNa_2HO_4 + 12 H_2O$	35,9	1,670	85,60	85,31	0,996
$AsNa_3O_4 + 12 H_2O$	21,1	1,762	90,88	89,40	0,984
$PNa_3O_4 + 12 H_2O$	22,0	1,618	91,59	90,62	0,989
$FeK_2Cy_3 + 1^1/_2 H_2O$	19,1	1,870	91,11	89,20	0,979
$fe_2K_3Cy_6$ . . .	27,5	1,849	87,37	85,98	0,984
$NBaO_3$	7,9	3,200	94,57	93,65	0,990
SAm_2O_4 . . .	43,2	1,763	81,27	80,06	0,985
SK_2O_4	9,71	2,653	93,95	92,61	0,986
CrK_2O_4	38,4	2,691	75,87	72,53	0,956
AsH_3O_4 . . .	60,0	2,507	63,93	62,17	0,972
PH_3O_4	60,0	1,886	71,81	69,47	0,968
Citronsäure . .	36,0	1,542	87,35	86,65	0,992
Weinsäure . . .	36,0	1,750	84,57	84,59	—
"	"	1,764	84,41	"	1,003

Der Angabe von Baryumnitrat liegt eine Bestimmung von Karsten zu Grunde, wonach sich bei 20⁰ ein Theil Salz in 11,66 Theilen Wasser zu einer Flüssigkeit von 1,0678 spec. Gewicht löst. Das spec. Gewicht des Salzes hatte Karsten etwas niedriger, nämlich 3,185 gefunden.

Die Berechnung für Kaliumsulfat wurde ebenfalls nach einer Bestimmung von Karsten, dafs 1 Theil Salz sich bei 18⁰,75 in 9,3 Theilen Wasser zu einer Flüssigkeit von 1,0798 spec. Gew. auflöse, vorgenommen. Die Angabe von Kremers, dafs 100 Theile Wasser bei 19⁰,5 mit 10,21 Theilen Salz eine Lösung von 1,0762 spec. Gew. bilden, führt genau auf die gleiche Contraction, während eine minder zuverlässige Angabe von Michel und Krafft, wonach 1 Liter bei 15⁰ gesättigter Lösung 98,44 Grm. Salz und 979 Grm. Wasser enthalte, eine Contraction auf 0,984 giebt.

Ammoniumsulfat und Kaliumchromat wurden schon in der ersten Abhandlung besprochen; es müssen dieselben hier nochmals aufgeführt werden, weil die früheren Angaben fehlerhaft sind. Für Ammoniumsulfat hatte ich in allen bisherigen Mittheilungen das spec. Gewicht 1,628 angegeben; erst jetzt bemerke ich, dafs ich die in meinen Notizen enthaltene Zahl 1,7628 falsch abgeschrieben habe *). Für das zweite Salz wurde die frühere Berechnung der Contraction mit dem zu niedrigen spec. Gewicht 1,66 vorgenommen.

Ehe wir zu weiteren Folgerungen übergehen, wollen wir wieder die Contractionen für die Lösungen berechnen,

---

*) Das spec. Volum des Salzes, welches früher zu 81 berechnet worden, vermindert sich hierdurch auf 74,8, welche Zahl vom spec. Volum des Kaliumsalzes 65,7 immer noch mehr abweicht, als bei irgend einem der früher betrachteten Salzpaare. Die spec. Volume von SAm_2O_4 und $\text{Cr}K_2O_4$ kommen sich dann sehr nahe, da das spec. Volum des letzteren Salzes 73 beträgt.

welche auf *ein Volum* krystallisirten Salzes *neun Volume* Wasser enthalten. Die Berechnung ergiebt folgende Werthe :

Salze	Gewicht der Bestandtheile von 1 CC. Lösung	Procent-gehalt der entstehenden Lösung	Spec. Gewicht der entstehenden Lösung	Contraction
$S_2Na_2O_3 + 5H_2O$.	1,0734	16,15	1,0869	0,988
$SKMgO_4 + 3H_2O$.	1,0995	18,15	1,1251	0,978
$AsNa_2HO_4 + 12H_2O$	1,0670	15,65	1,0695	0,997
$AsNa_3O_4 + 12H_2O$	1,0762	16,37	1,0909	0,987
$PNa_3O_4 + 12H_2O$.	1,0618	15,24	1,0692	0,993
$FeK_2Cy_3 + 1^1/_2 H_2O$	1,0860	17,13	1,1076	0,981
$fe_3K_3Cy_6$	1,0849	17,04	1,0954	0,990
SAm_2O_4	1,0763	16,38	1,0942	0,984
GrK_2O_4	1,1691	23,02	1,2066	0,969
AsH_3O_4	1,1507	21,79	1,1605	0,991
PH_3O_4	1,0886	17,32	1,1021	0,988
Citronsäure	1,0542	14,63	1,0577	0,997

Betrachten wir nun die Contractionen, welche bei Lösung analog zusammengesetzter Verbindungen eintreten, etwas näher, so finden wir, dafs die betreffenden Werthe sich öfters sehr nahe kommen. Wir haben nämlich folgende Zahlen :

	Gesättigte Lösung	1 Vol. Salz u. 9 Vol. Wasser
$AsNa_2HO_4 + 12H_2O$ . . .	0,996	0,997
$PNa_2HO_4 + 12H_2O$ . . .	0,996	0,993.
$AsNa_3O_4 + 12H_2O$ . . .	0,984	0,987
$PNa_3O_4 + 12H_2O$ . . .	0,989	0,993.
AsH_3O_4	0,972 (60 pC.)	0,991
PH_3O_4	0,968	0,988.
$NPbO_3$	0,990	—
$NBaO_3$	0,990	—
KCl	0,973	0,979
NaCl	0,969	0,975.
KCl	—	0,979
KJ	—	0,979.
$SFe_2O_4 + 7H_2O$	0,983	0,991
$SZn_2O_4 + 7H_2O$	0,978	0,991
$SMg_2O_4 + 7H_2O$	0,987	0,988.

	Gesättigte Lösung	1 Vol. Salz u. 9 Vol. Wasser
$SAmFeO_4 + 3 H_2O$	0,972	0,980
$SKMgO_4 + 3 H_2O$	0,975	0,978
$SAmCuO_4 + 3 H_2O$	0,982	—
$SKZnO_4 + 3 H_2O$	0,982	—
SK_2O_4	0,986	—
SAm_2O_4	0,985	—

Wenn auch obige Zahlen sehr nahe übereinstimmen und in manchen Fällen gar keine Differenz darbieten, so können wir bis jetzt doch nicht sagen, dafs uns die Verhältnisse bekannt seien, unter welchen bei Lösung analog zusammengesetzter Verbindungen auch gleiche Contractionen eintreten.

Vorstehende Notizen waren schon zur Abfertigung vorbereitet, als mir eine eben erst erschienene Abhandlung von G. F. Gerlach: „Specifische Gewichte der gebräuchlichsten Salzlösungen u. s. w. Freiberg 1859" zukam, welche mich veranlafst, nachträglich noch einige Worte beizufügen. Einige früher mitgetheilte Arbeiten liefsen mich eine Anzahl von Tabellen über das spec. Gewicht von Salzlösungen gleichsam als Nebenproduct gewinnen. Solche Tabellen bilden den Hauptheil der Gerlach'schen Schrift, und es dürfte, hinsichtlich der Genauigkeit, eine Vergleichung der beiderseitig gewonnenen Zahlen nicht ohne Interesse sein. Meine Zahlen waren auf doppelte Weise bestimmt, mittelst eines Pyknometers von etwa 12 CC. Inhalt, und mittelst der früher erwähnten volumetrischen Vorrichtung, etwa 20 CC. fassend. Herr Gerlach arbeitete mit einem hydrostatischen Senkkörper von 12 CC. Raumerfüllung, aufgehängt an einem dünnen Platindraht.

Die folgende vergleichende Zusammenstellung bezieht sich auf die bei 15° C. gesättigte Lösung; es wird gerade

diese gewählt, weil sie das Maximum der Differenzen ergiebt:

Verbindung	Formel	Procentgehalt	Spec. Gewicht Gerlach	Spec. Gewicht Schiff	Diff.
Chlornatrium . .	$NaCl$	26,4	1,2043	1,2024	+ 0,0019
Chlorkalium . .	$KaCl$	24,9	1,1723	1,1740	− 0,0017
Salmiak	NH_4Cl	26,3	1,0766	1,0750	+ 0,0016
Chlormagnesium	$MgCl + 3 H_2O$	74,8	1,3341	1,2690	+ 0,0651
Chlorcalcium . .	$CaCl + 3 H_2O$	80,22	1,4110	1,3850	+ 0,0260
Chlorbaryum . .	$BaCl + H_2O$	30,46	1,2827	1,2812	+ 0,0015
Soda	$CNa_2O_3 + 10 H_2O$	38,73	1,1535	1,1566	− 0,0031
Glaubersalz . . .	$SNa_2O_4 + 10 H_2O$	27,1	1,1117	1,1104	+ 0,0013
Bittersalz . . .	$SMg_2O_4 + 7 H_2O$	51,73	1,2880	1,2833	+ 0,0047
Salpeter	$NKaO_3$	21,08	1,1442	1,1395	+ 0,0047
Weinsäure . . .	$C_4H_6O_6$	57,9	1,3220	1,3145	+ 0,0075
Citronsäure . . .	$C_6H_8O_7 + H_2O$	66,1	1,3076	1,3130	− 0,0054

Wie man aus vorstehender Zusammenstellung ersieht, gewinnt Herr Gerlach, obwohl er an seinen Zahlen eine ganze Reihe von Correctionen anbringt, dennoch im Allgemeinen gröfsere Werthe als ich. Es rührt diefs wohl daher, dafs Herr Gerlach die durch die spec. Gewichte der Lösungen eines Salzes gebildete Reihe in ihrer graphischen Darstellung als geradlinig annimmt und demgemäfs interpolirt. Wir haben nun früher gesehen, dafs diese graphische Aufzeichnung immer gebogene Linien ergiebt und Herrn Gerlach's Annahme ist daher mit einem Fehler verknüpft, welcher das spec. Gewicht zu hoch erscheinen läfst. Nichts desto weniger berechnet er seine Werthe auf 5 Decimalen; ich habe bereits früher erwähnt, dafs ich die dritte Decimale als Grenze der Genauigkeit erachte und gerade defshalb habe ich auch die im CX. Bande S. 67 dieser Annalen angegebene Methode zur quantitativen Analyse eines Gemenges zweier Salze mittelst Bestimmung des spec. Gewichts der Lösung nur als eine „annähernde" bezeichnet. Der kleine Fehler in den spec. Gewichten zweier Lösungen gewinnt in

ihrer Differenz, welcher Werth als Divisor in die mitgetheilte Formel eingeführt ist, einen gröfseren Einflufs und es ist daher diese Methode nur in der Technik anwendbar.

Die gröfste Differenz (+ 0,0651) zwischen Gerlach's und meinen Zahlen zeigt sich bei den Lösungen von Chlormagnesium, und wiederholte Untersuchungen dürften hier zu Gunsten von Gerlach's Zahlen sprechen, da Herr Gerlach seine Lösungen mit krystallisirtem Salz bereitete, was bei der meinigen nicht der Fall war; aufserdem besitze ich gerade von diesem Salz nur eine einzige Versuchsreihe, bei der mir aber noch die Analyse der concentrirteren Lösung zu Grunde ging. Es ist ferner zu beachten, dafs die früher gegebene Formel das spec. Gewicht des flüssigen Salzes zu 1,42 ergiebt, während Gerlach's Zahlen auf etwa 1,52 schliefsen lassen. Für die starre Substanz wurde von Filhol 1,558, von John 1,560 und von Thenard 1,601 gefunden.

Mit Kremers' Untersuchungen übereinstimmend hatten meine Zahlen auch für die Verdünnung wässeriger Salzlösungen in den meisten Fällen eine Contraction ergeben, welche ich indessen für zu unbedeutend hielt, als dafs deren Berechnung nicht mit grofsen Fehlern verknüpft wäre. Gerlach bestätigt obige Thatsache auf's Neue, er berechnet die Contraction für eine Anzahl von Salzlösungen, und zwar treibt er die Genauigkeit bis auf sechs Decimalstellen.

Auch die Contraction, welche bei Lösung von Salzen in Wasser eintritt, wird von Herrn Gerlach besprochen. Die von ihm hierüber aufgestellten Tabellen, welche eigentlich nur das Material zur Berechnung der Contraction, aber nicht eine Uebersicht über diese Werthe geben, sind mit den Meinigen nicht vergleichbar. Wir haben früher gesehen, dafs die von Gerlach bestimmten spec. Gewichte der Salzlösungen meist höher ausfallen, als meine Zahlen, und es

würde sich also schon hierdurch eine gröfsere Condensation herausstellen; aufserdem aber hat auch Herr **Gerlach** die spec. Gewichte der Salze nicht selbst bestimmt, er begnügt sich mit den häufig sehr abweichenden Angaben anderer Forscher, und hierdurch wird nun eine schon bedeutendere Differenz in den beiderseits berechneten Contractionen bedingt.

Die spec. Gewichte der folgenden Salze bieten in den beiderseitigen Angaben nur geringe Differenzen dar; die Contractionen, welche angeben, auf welchen Raum ein Volum der Bestandtheile nach der Verbindung contrahirt ist, beziehen sich auf die bei mittlerer Temperatur gesättigte Lösung und ergeben folgende Zahlen:

	Gerlach	Schiff	Diff.
$BaCl + H_2O$ . .	0,980	0,986	0,006
$CNa_2O_3 + 10\,H_2O$	0,980	0,988	0,008
$NKaO_3$	0,983	0,985	0,002
$NPbO_3$	0,966	0,990	0,024
$NBaO_3$	0,990	0,990	—
SKa_2O_4	0,984	0,986	0,002
$SNa_2O_4 + 10\,H_2O$	0,986	0,984	
$SMg_2O_4 + 7\,H_2O$	0,976	0,987	0,011

Wenn nun hier schon Differenzen in der dritten Decimale auftreten, um wie viel weniger hatte man das Recht, die Contractionen, welche bei Verdünnung von Salzlösungen auftreten, auf sechs Decimalen auszurechnen. — Meine früheren Angaben, dafs bei Lösung von Salmiak, Chlormagnesium und von Weinsäure eine Ausdehnung stattfinde, wurde durch **Gerlach's** Untersuchung bestätigt.

Aus dem Umstande, dafs das wirkliche Volum der Lösung in den meisten Fällen kleiner ist als das aus den spec. Gewichten der Componenten berechnete, schliefst **Gerlach**, dafs aus dem spec. Gewicht der Lösungen dasjenige der gelösten Substanz nicht, oder wenigstens nicht durch einfache Rechnung abgeleitet werden könne. Wie in früheren

Abhandlungen gezeigt wurde, ist jedoch eine solche Ableitung allerdings in vielen Fällen möglich, wenn man für den Zusammenhang zwischen dem Procentgehalt an gelöster Substanz und spec. Gewicht eine nach den Potenzen des Procentgehalts geordnete Formel entwickelt.

Wenn ich im Früheren die Raumverminderung, welche eintritt, wenn entwässerte Salze Krystallwasser chemisch binden, als eine Contraction des in den festen Zustand übergehenden Wassers ansprach und diese Contraction demgemäfs berechnete, so glaubt Herr Gerlach, aus dieser Raumverminderung entnehmen zu können, dafs die Atome der wasserfreien Salze während der Aufnahme von Krystallwasser ihr Volumen verringern. Der Gerlach'sche Ausdruck für die Thatsache scheint weniger passend, abgesehen davon, dafs es einem orthodoxen Atomistiker ein wahrer Gräuel sein mufs, zu hören, dafs ein Untheilbares seinen Raum verringere; es könnte ja dann kein Untheilbares mehr sein. — Zu Gunsten seiner Ansicht führt Herr Gerlach einige Salze mit gröfserem Wassergehalt an, bei denen ebenfalls ein stöchiometrisch bestimmter Theil der Bestandtheile schon zehn Jahre lang räumlich verschwunden sei, seitdem es dem Machtspruch zweier Physiker beliebt hat, diesen Bestandtheilen die Raumerfüllung wegzudecretiren, und worüber der Leser das Gleichnifs von der vermifsten Katze auf Seite 44 des Jahresberichts für 18⁴⁷/₄₈ vergleichen wolle. Im Uebrigen ist die Angabe dieser beiden Physiker, dafs den Arseniaten und Phosphaten des Natriums im starren Zustande die gleiche Raumerfüllung zukäme, durch neuere Untersuchung nicht vollkommen richtig befunden worden.

Bern, October 1859.

Ueber die Verbindung des Kohlenoxyds mit Kalium; nach *B. C. Brodie**).

Die von Liebig**) beobachtete Verbindbarkeit des Kohlenoxyds mit Kalium und die dabei resultirende Verbindung waren seitdem nicht wieder der Gegenstand von Untersuchungen gewesen. Brodie hat diesen Gegenstand wieder aufgenommen und Folgendes gefunden. Wird reines und trocknes Kohlenoxydgas, welches zum Beseitigen jedes Sauerstoffgehaltes durch einen mit pyrogallussaurem Kali gefüllten Kugelapparat gestrichen war, zu reinem Kalium geleitet und dieses erwärmt, so tritt schon weit unter 100° Einwirkung ein; bei etwa 80° verbreiten sich von dem Kalium aus baumförmige krystallinische Auswüchse und es selbst breitet sich über die Oberfläche des es enthaltenden Glasgefäfses aus; zuletzt wird alles Kalium zu einer matt-grauen krystallinischen Masse. Während der Bildung der letzteren geht die Absorption des Kohlenoxydgases nur langsam vor sich, aber nachher erfolgt, als zweite Phase der Einwirkung, auch bei niedrigerer Temperatur eine sehr rasche Absorption des weiter zugeleiteten Kohlenoxydgases, und die erstgebildete graue krystallinische Masse (die sich wegen dieser weiter erfolgenden Einwirkung nicht im reinen Zustande isoliren liefs) wird unter starker Wärmeentwickelung und mit Beibehaltung der Form zu einer dunkelrothen Substanz. 100 Th. Kalium gaben von der letzteren in sechs Versuchen 170,5 bis 172,1, im Mittel 171,6 Th., oder 100 Th. der dunkelrothen Substanz enthalten 58,27 Kalium und 41,73 Kohlenoxyd, entsprechend der Formel

*) Im Auszug aus Chem. Soc. Qu. J. XII, 269.

**) Diese Annalen XI, 182.

$K\Theta$, für welche sich 58,33 pC. Kalium und 41,67 pC. Kohlenoxyd berechnen. Brodie betrachtet es als nicht unwahrscheinlich, dafs die erst entstehende graue Masse $K_2\Theta$ sein möge. Nach seiner Ansicht besteht die dunkelrothe Substanz $K\Theta$ oder $K_2C_2\Theta_2$ aus wasserfreiem Kali und rhodizonsaurem Kali. Jodäthyl und Chlorbenzoyl wirken auf diese Substanz nicht ein; in Berührung mit Wasser zersetzt sich dieselbe mit furchtbarer Heftigkeit, und auch im trockenen Zustande explodirte sie manchmal unter nicht genauer zu ermittelnden Umständen; unter Steinöl läfst sie sich aufbewahren. Wird sie vorsichtig mit reinem wasserfreiem Alkohol übergossen, so findet auch starke Wärmeentwickelung statt (doch ist die Zersetzung viel weniger heftig als bei Einwirkung von Wasser); kein Gas entwickelt sich, aber ein Theil des Kaliumgehalts der Substanz geht in Lösung und rhodionsaures Kali bleibt als unlösliches rothes Pulver. Bei zwei Versuchen ergab sich, dafs 100 Theile Kalium 72,4 und 71,8 Th. Kohlenoxyd zur Bildung der dunkelrothen Substanz aufnahmen und bei der nachherigen Behandlung der letzteren mit Alkohol 38,4 und 41,77 Th. Kalium, also nahezu $^2/_5$ der ursprünglichen Kaliummenge, in Lösung gingen; Brodie drückt hiernach die durch den Alkohol bewirkte Zersetzung aus durch die Gleichung :

$$5\,K_2C_2\Theta_2 = 2\,K_2\Theta + K_6C_{10}\Theta_8.$$

Brodie hebt noch hervor, dafs die Formel des rhodizonsauren Kali's, welche hiernach $= K_6C_{10}\Theta_8$ wäre, niemals direct in zuverlässiger Weise festgestellt worden ist. Seine eigenen Versuche in dieser Richtung scheiterten daran, dafs dieses Salz sich äufserst leicht unter Bildung von krokonsaurem Kali oxydirt. Rhodizonsaures Kali löst sich, wenn ganz rein, in verdünnter Essigsäure unter blafsrother Färbung, und die Lösung giebt mit essigsaurem Baryt einen glänzendrothen Niederschlag; aber dieser Niederschlag ändert während

des Auswaschens seine Farbe, und die Lösung des Kalisalzes wird rasch alkalisch und gelb unter Bildung von krokonsaurem Kali. Die Bildung von oxalsaurem Kali, welche Andere hierbei wahrnahmen, wurde von Brodie niemals beobachtet; die Zersetzung des rhodizonsauren Kali's unter dem Einflufs von Luft und Feuchtigkeit und die dabei stattfindende Bildung von krokonsaurem Kali und Kalihydrat erklärt er gemäfs der Gleichung:

$$K_6C_{10}O_8 + H_2O + O_3 = 2K_2C_5O_5 + 2KHO.$$

Ueber krystallisirtes oxalsaures Kobaltnickeloxydul-Ammoniak;

von *F. Rautenberg.*

Das hier zu beschreibende Salz erhielt ich zufällig bei der Darstellung von reinem Nickel nach Laugier's Methode. Nachdem sich aus der Lösung des kobalthaltigen oxalsauren Nickeloxyduls in Ammoniak das meiste Nickelsalz abgeschieden hatte und abfiltrirt worden war, blieb die rothe Kobaltlösung mehrere Wochen lang unbedeckt stehen. Während dessen setzten sich daraus, aufser grünem Nickelsalz, Gruppen von kleinen, sehr scharfen Krystallen von schön rother Farbe ab. Bei näherer Untersuchung zeigte es sich, dafs sie, aufser Kobaltoxydul, Oxalsäure, Ammoniak und Wasser, Nickeloxydul als wesentlichen Bestandtheil enthielten.

Dieses Salz bildet durchsichtige Prismen von schön kirschrother Farbe, die so rein ist, dafs man es für ein reines Kobaltsalz halten sollte, während es doch eben so viel Nickel

als Kobalt enthält. Seine Krystallform gehört dem triklinen System an. Die Krystalle zeigen Combinationen von den drei Pinacoïden, einer Viertelpyramide und einem Hemidoma. Nach den Flächen des Macro- und Brachypinacoïds, die am vollkommensten ausgebildet sind, ist das Prisma gebildet.

Schon über Chlorcalcium verliert das Salz Wasser, welches bei 100° ganz entweicht, indem die Krystalle undurchsichtig werden und zu einem ziegelrothen Pulver zerfallen. Bei 180° fängt Ammoniak an wegzugehen. Ohne Lufzutritt bis zum Glühen erhitzt hinterlassen sie reines Metall. In Wasser ist das Salz nicht löslich. In caustischem Ammoniak ist es leicht löslich; aber beim freiwilligen Verdunsten erhält man das Salz nicht wieder, sondern es zersetzt sich in grünes oxalsaures Nickeloxydulammoniak, welches sich abscheidet, und ein gelöst bleibendes Kobaltsalz. Schon bei gewöhnlicher Temperatur entwickelt es mit Kalilauge Ammoniak.

Bei der quantitativen Analyse wurden Kobalt, Nickel, Oxalsäure und Wasser direct bestimmt, das Ammoniak aus der Differenz berechnet. Die Menge der Oxalsäure wurde aus der Kohlensäuremenge bestimmt, welche bei der Zersetzung des Salzes mit fein geriebenem Braunstein und Schwefelsäure gebildet wurde. Die Trennung von Kobalt und Nickel geschah nach Liebig's Methode.

Die erhaltenen Zahlen gaben für dieses Salz folgende Zusammensetzung:

$$2(CoO . C^2O^3 + NiO . C^2O^3 + 2 NH_3) + 9 \text{ aq.}$$

	Theorie	*Analysen*	
Kobaltoxydul	16,77	16,01	16,10
Nickeloxydul	16,78	16,30	17,00
Oxalsäure	32,63	33,47	—
Wasser	18,35	17,63	17,57
Ammoniak	15,41	16,59	—
	99,94	100,00.	

Verschiedene Versuche, dieses Salz willkürlich hervorzubringen, misslangen. Vielleicht ist zu seiner Bildung eine sehr langsame Verdunstung der ammoniakalischen Salzlösung erforderlich, wie sie nur bei Anwendung so grofser Mengen, als damals bei seiner zufälligen Entstehung angewandt wurden, möglich ist.

Laboratorium zu Göttingen im December 1859.

Ueber Stickstoffzirkonium;

nach *J. W. Mallet* *).

Bei einem Versuche zur Darstellung von krystallisirtem Zirkonium, wo in einen aus Aetzkalk angefertigten kleinen Tiegel ein Stückchen Aluminium gelegt, darauf schwarzes amorphes Zirkonium (aus Fluorzirkoniumkalium mittelst Natrium reducirt) gedrückt, der Tiegel mit Aetzkalk dicht vollgefüllt und mit einem Stöpsel aus Aetzkalk geschlossen war und das Ganze etwa eine Stunde lang in einem Gebläseofen auf Platinschmelzhitze erhitzt wurde — erhielt Mallet nach dem Zerbrechen des Tiegels (welcher schon während des Erhitzens einen Sprung bekommen hatte) eine poröse dunkelgraue, Aluminiumkügelchen einschliefsende Masse, bei deren Behandlung mit verdünnter Salzsäure eine geringe Menge eisenschwarzer glänzender Blättchen (diese waren vielleicht krystallinisches Zirkonium) und Adern einer glänzenden Substanz blofsgelegt wurden und rückständig blieben. Letztere Substanz zeigte unter dem Mikroscop deutliche Würfel; sie wurde

---

*) Im Ausz. aus Sill. Am. J. [2] XXVIII, 346.

durch die gewöhnlichen Mineralsäuren, selbst durch Königswasser, und durch die Lösungen ätzender Alkalien nur sehr wenig angegriffen; mit Aetzkali geschmolzen entwickelte sie reichlich Ammoniak; bei längerer Berührung mit Wasser bei gewöhnlicher Temperatur schien sie, ähnlich dem Stickstoffsilicium*), doch nur in geringer Menge, unter Ammoniakbildung zersetzt zu werden.

Amorphes Zirkonium wurde in einer Röhre aus böhmischem Glas bis zum Erweichen des letzteren erhitzt, während ein Strom von Ammoniakgas durch die Röhre geleitet wurde. Bei Dunkelrothglühhitze trat vorübergehend ein lebhaftes Erglimmen durch die ganze Masse des pulverförmigen Zirkoniums ein, vielleicht in Folge der Anwesenheit von etwas Zirkonerdehydrat. Das Product der Operation war ein dunkelgraues amorphes Pulver, welches sich unter dem Mikroscop als ein Gemenge weifser (wohl aus Zirkonerde bestehender) und schwarzer Theilchen auswies. Als es, vorher zum Austreiben von freiem Ammoniak an der Luft erhitzt, mit Aetzkali geschmolzen wurde, entwickelte es reichlich Ammoniak. An der Luft zum Dunkelrothglühen erhitzt entzündete es sich und erglimmte es lebhaft, und selbst nach dem Wegnehmen der Lampe brannte es weiter; das Verbrennungsproduct war weifs und gab bei dem Schmelzen mit Aetzkali nur Spuren von Ammoniak.

Ein ähnliches amorphes graues Pulver wurde erhalten durch Erhitzen von wasserfreiem Chlorzirkonium in Ammoniakgas, wobei sich Chlorammonium und Chlorwasserstoff verflüchtigten. Das Ammoniakgas war nicht ganz frei von Wasser gewesen, und in Folge davon die Farbe des Pulvers hell und sein Gehalt an Stickstoffzirkonium gering; auch gab es bei dem Schmelzen mit Aetzkali nur wenig Ammoniak.

---

*) Diese Annalen CX, 249.

Endlich wurde pulverförmiges Zirkonium noch in einer Röhre von böhmischem Glas, durch welche trocknes Cyangas geleitet wurde, zum Hellrothglühen erhitzt. Ganz in der oben angegebenen Weise trat auch hier Erglimmen ein. Das Product war ein amorphes Pulver von schwarzer, etwas in's Chocoladebraune ziehender Farbe, welches, vorher an der Luft mäfsig stark erhitzt, bei dem Schmelzen mit Aetzkali reichlich Ammoniak ausgab. An der Luft stark erhitzt entzündete es sich und wurde es zu einer fast weifsen Masse, die mit Aetzkali schwache aber deutliche Spuren von Ammoniak ergab. Das schwarze Pulver löste sich nicht in Salzsäure, schien durch Königswasser kaum angegriffen zu werden; es wurde durch heifses Vitriolöl nur wenig und sehr langsam angegriffen, aber die Säure färbte sich dabei braun und etwas Gas, anscheinend schweflige Säure, entwickelte sich, wonach es Mallet für wahrscheinlich hält, das schwarze Pulver möge Kohlenstoff enthalten haben und vielleicht eine Verbindung von Stickstoffzirkonium mit Cyanzirkonium gewesen sein.

Untersuchung des Wassers der Heilquelle in Szepetówka;

von Dr. *Jos. Hessel.*

In den Gütern des Fürsten Roman Sangóczko, mitten in einer an Industrie reichen Gegend, eine Meile von Zaslaw, der Kreisstadt der polnischen Provinz Wolhynien in Rufsland, befindet sich der Badeort Szepetówka, welcher schon eine Reihe von Jahren besucht wird und vielen Leidenden, denen

eine Eisenkur dienlich ist, auch schon wieder Gesundheit und Kraft zurückgegeben hat.

Die Quelle selbst ist nicht gefafst, nur überbaut durch ein sogenanntes Badhaus, woselbst denn auch sowohl warme wie kalte Bäder genommen werden und in einer beckenartigen Vertiefung das Wasser zum Trinken geschöpft wird. Die Temperatur der Quelle ist 6° C. Das Wasser selbst, dessen spec. Gew. ich = 1,00065 fand, ist so weit mir bekannt noch nie genau untersucht. Die Vermuthung einiger Aerzte hauptsächlich, es fände sich Jod in dem Heilwasser, veranlafste mich, die Quelle genauer zu untersuchen, in der Absicht, den Aerzten der hiesigen Gegend eine Sicherheit von den wahren Bestandtheilen des Wassers, sowie den Mengenverhältnissen derselben zu geben.

Das Wasser, an der Quelle frisch geschöpft, erscheint nie vollkommen klar; es schmeckt etwas hart, schwach eisenhaltig, auch nicht prickelnd, Lackmus wird kaum davon geröthet und nur im ganz frischen Zustande an der Quelle selbst riecht es schwach nach Schwefelwasserstoff und schwärzt Bleipapier.

Bei längerem Stehen an der Luft setzt sich rothbrauner Ocker ab; beim Erhitzen findet eine Gasentwickelung statt und es scheidet sich ein krystallinischer Niederschlag ab, der aus Eisenoxyd, Magnesia, Kalk, Kieselerde, Kohlensäure, Thonerde, Manganoxyd und Phosphorsäure besteht; das Filtrat enthält eine kleine Menge kohlensauren Alkali's, aufserdem Kalk, Natron, Kali, Schwefelsäure und Chlor.

Es enthält kein Jod, worauf ich mit der gröfsten Sorgfalt und mit den empfindlichsten Reagentien gesucht habe, indem ich sowohl die Angabe Liebig's über Anwendung

von jodsaurem Alkali *), als auch die des Dr. Hempel **) zur Auffindung von Jodspuren befolgte.

1000 Theile dieses Wassers ergaben, durch Abdampfen im Wasserbade und Erhitzen des Rückstandes auf 150°, 1,3912 fixe Bestandtheile.

Folgendes sind die Resultate meiner analytischen Bestimmungen :

Zusammensetzung des Mineralwassers von Szepetówka.

A. *In 1000 Grm. Wasser sind der Analyse nach enthalten :*

Chlor	0,0406
Kohlensäure, freie	0,9048
„ gebundene	0,4362
Schwefelsäure	0,0893
Phosphorsäure	Spuren
Kieselsäure	0,0923
Kali	0,0589
Natron	0,0182
Ammoniak	Spuren
Magnesia	0,0344
Eisenoxydul	0,0437
Kalk	0,5664
Thonerde	Spuren
Manganoxydul	„
Arsen	„
Quellsäure	„
Quellsatzsäure	„

B. *In 1000 Grm. Wasser sind an Salzen enthalten :*

Freie Kohlensäure	0,9048 (= 467,69 CC. bei 6° u. 760mmB.)
Kohlens. Eisenoxydul	0,0704
Kohlens. Magnesia	0,0722
Kohlens. Kalk	0,8842
Kieselsäure	0,0923
Chlornatrium	0,0247
Chlorkalium	0,0639
Schwefels. Kali	0,0414
Schwefels. Kalk	0,1195
Kohlens. Natron	0,0114
	1,3800
Phosphors. Thonerde	Spuren
Kohlens. Manganoxydul	„
Arsen	„
Org. Materie	„
Schwefelwasserstoff	„

*) Diese Annalen XCVIII, 51.

**) Daselbst CV, 260.

Herr Dr. Dubois-Reymond
und
die Reaction des Muskelfleisches.

Herr Dr. Dubois-Reymond hat es für angemessen gehalten, auf meine Vertheidigung (diese Annalen CXI, 357) gegen den Vorwurf einer tadelnswerthen Handlung, den er mir gemacht hatte, im Archiv für Physiologie 1859, 6. Heft, S. 846 eine Entgegnung abzudrucken, in welcher er behauptet im Rechte gewesen zu sein, als er die streitige Sache so darstellte, als habe ich mir eine Entdeckung angeeignet, die ihm gehöre, und er versucht diefs mit Stellen aus Briefen meines Sohnes zu belegen, die er damals mit ihm wechselte.

Die Entdeckung, die ich mir angeeignet haben soll, ist bekanntlich die Thatsache, dafs ein Stück blaues Lackmuspapier, auf Muskelfleisch unmittelbar nach dem Tode eines Thieres gelegt, seine Farbe nicht ändert.

Ich hatte im Jahr 1847 in meiner Abhandlung über das Fleisch gesagt, dafs das Fleisch und die Fleischbrühe sauer reagirten, und in der dritten Auflage (1851) meiner chemischen Briefe habe ich diese Angabe zurückgenommen durch den Abdruck der folgenden Stelle :

„Die freie Säure der Fleischbrühe scheint erst in Folge einer Veränderung zu entstehen, die ausnehmend rasch nach dem Tode eintritt, oder durch das Kochen bewirkt wird. Die Muskeln frisch getödteter Thiere, vor dem Eintritt der Todtenstarre, färben blaues Lackmuspapaier nicht roth.“

In dieser Stelle ist nicht gesagt, dafs ich den Versuch gemacht, noch wird Jemand daraus entnehmen können, dafs mir die Thatsache angehöre, oder dafs ich einen Anspruch darauf mache, der Entdecker derselben zu sein; in der Fas-

sung selbst liegt nichts, was sie auszeichnet vor hundert andern Stellen, in welchen in diesem populär gehaltenen Buche neue Entdeckungen mitgetheilt, oder alte berichtigt werden. Von einer *Absicht*, die Rechte eines Andern dadurch zu verletzen, kann demnach auch bei dem Befangensten nicht die Rede sein.

Es kommt vor, dafs bei Entdeckung von Thatsachen, welche den Schlüssel zur Erklärung wichtiger Erscheinungen abgeben, Streitigkeiten über die Priorität der Entdeckung entstehen; sie haben nicht die Erlangung eines äufseren Vortheils zum Zwecke, sondern sie werden der Ehre wegen geführt; der Eine will, dafs ihm die Ehre zugesprochen werde, die ein Anderer beansprucht, und diese Ehre hat in sich selbst eine sehr reelle Grundlage, wenn die Entdeckung zugleich ein Werthmafs des Scharfsinns, der Kenntnisse, der Geschicklichkeit und Ausdauer des Mannes abgiebt, der sie gemacht hat.

Jedermann, der einen Begriff von einer chemischen Untersuchung hat, weifs was eine Reaction mit Lackmuspapier bedeutet; sie ist für den Chemiker ein Fragezeichen, was ihm das Vorhandensein oder die Abwesenheit gewisser Körper andeutet; es fällt ihm nicht ein, die Reaction für eine Entdeckung zu halten, welche an sich einen Werth habe, weil sie für ihn nur das Anzeichen zur Entdeckung eines sauren, alkalischen oder neutralen Körpers ist.

Die Physiologen legen vielleicht einer solchen Reaction noch etwas anderes bei; wenn ich aber das Werthmafs des Mannes in Beziehung auf die Entdeckung der neutralen Reaction des Muskelfleisches anlege, welches Herr Dr. Dubois-Reymond in seiner Entgegnung (S. 7) mir selbst in die Hand giebt, wo er sagt, sie sei „seitdem es Lackmuspapier giebt, eine solche, die von jedem Student der Medicin gemacht werden konnte", so werden mich die Chemiker verstehen,

dafs es gar nicht in meine Gedanken kommen konnte, eine Entdeckung, die jeder Student der Medicin machen konnte, mir zuzueignen, noch glauben konnte, dafs ein Anderer sie für sich in Anspruch nehmen würde.

Es konnte wohl nicht auffallen und bedurfte keiner besonderen Erläuterung, wie ich überhaupt dazu kam, die Beschaffenheit der Muskelflüssigkeit einer wiederholten Reaction mit Lackmuspapier zu unterwerfen; denn als Verfasser der chemischen Briefe durfte es mir nicht gleichgültig sein, bei einer neuen Auflage derselben an die Stelle einer unrichtigen Angabe eine berichtigte zu setzen.

Ich hatte aber aufserdem noch eine unbestreitbare Berechtigung dazu, denn ich hatte mich einige Jahre vorher mit einer Untersuchung des Fleisches beschäftigt und neben dem sachlichen ein persönliches Interesse, meine früheren Beobachtungen zu verbessern; und eben so wenig als ich das Recht hatte, einem anderen Chemiker es übel zu nehmen, Versuche nach mir über denselben Gegenstand zu machen, eben so wenig hatte ein Anderer ein Recht, mir Vorwürfe zu machen, wenn ich *meine eigenen* Versuche wieder aufnahm und meine Arbeit verbesserte, *weil er selbst mit der Verfolgung dieses Gegenstandes beschäftigt sei.*

In meiner früheren Note erläuterte ich, wie ich zu dieser Berichtigung gekommen bin. Im Verkehr mit Physiologen und Chemikern wurde ich bald nach dem Erscheinen meiner Arbeit über das Fleisch von verschiedenen Seiten darauf aufmerksam gemacht, dafs das Fleisch gleich nach dem Tode keine Reaction besitze; ich hatte erklärt, dafs die Mittheilung meines Freundes und früheren Schülers Dr. Bence Jones in London (welcher auch mit Herrn Dubois-Reymond in brieflichem Verkehr steht), welcher nach einer Amputation gefunden hatte, dafs das Fleisch nicht sauer reagire, und im besonderen, dafs Herr Professor Bischoff, mein College

in Giefsen, mich veranlafst hatte, Versuchen beizuwohnen, die letzterer zu meinem Unterrichte veranstaltete.

An diese Versuche nun, bei denen ich eigentlich nur Zuschauer war, knüpft Herr Dr. Dubois den obschwebenden Streit.

Herr Dubois-Reymond hatte lange vor 1851 die Beobachtung der neutralen Reaction des Muskelfleisches gemacht und diese in den Protokollen des physikalischen Vereins in Berlin niedergelegt; sein Anrecht auf die Priorität derselben war ihm damit gesichert und unbestreitbar.

Ich bestritt sie auch nicht. Was ich bestritten habe, ist die Wahrheit seiner Behauptung, dafs ich die Nachricht von der neutralen Reaction des Muskelfleisches nicht von Andern empfangen, sondern aus meines Sohnes Mittheilungen geschöpft, welcher bei seinem Aufenthalte in Berlin, wo er Medicin studirte, Kenntnifs von seinen (des Hrn. Dr. Dubois) Versuchen erhalten hatte.

In seiner Entgegnung sucht jetzt Herr Dr. Dubois durch Briefe meines Sohnes seine Behauptung zu erweisen und er druckt zu diesem Zwecke die folgenden Stellen daraus ab.

Brief vom 1. Mai 1851.

„Diesen Winter machte ich den Versuch auf die Reaction der frischen Muskeln. — Einige Zeit darauf machte mein Vater mit Hülfe Bischoff's in meiner Gegenwart Versuche zu demselben Zwecke auf folgende Art u. s. w."

Die Uebereinstimmung dieses Briefes mit der Erklärung, die ich früher in Beziehung auf die Theilnahme meines Sohnes und seiner Mittheilungen gegeben habe, ist so klar wie möglich.

Wäre die Behauptung des Herrn Dr. Dubois wahr, so würde von Seiten meines Sohnes Nichts natürlicher gewesen sein als seinem Freunde Dubois zu schreiben, „dafs er

sich beeilt habe, seinem Vater Kenntnifs von dessen Entdeckung zu geben, und ihn veranlafst habe, die Versuche zu wiederholen; diefs sei geschehen, er habe mitgeholfen und die Sache sei bestätigt."

Aber aus dem Brief, den er Herrn Dr. Dubois schrieb, ist auch nicht ein Schatten von einer solchen Mittheilung zu entnehmen, sondern, wie er ist, giebt er zu erkennen, dafs er unter dem Eindruck geschrieben ist, dafs die Versuche ohne irgend eine Veranlassung von seiner Seite von mir und Herrn Bischoff angestellt worden sind, wie wir beide denn auch uns nicht entfernt erinnern, eine Mittheilung von meinem Sohne empfangen zu haben, ohne defshalb daran zu zweifeln, dafs er damals davon mit uns sprach. Herr Dr. Dubois nahm diese Mittheilung in anderer Weise auf.

Er sagt S. 5 seiner Entgegnung : *„ich machte Georg v. Liebig Vorwürfe, dafs er mit seinem Vater und Bischoff Versuche über einen Gegenstand übernehme, mit dessen Verfolgung ich (Dubois), wie er wisse, beschäftigt sei"*. Hierauf antwortet ihm mein Sohn am 27. Mai 1851 : „Ich sollte Dir eigentlich ernstlich böse sein über die Zumuthung, die Du mir machst, als ob ich mir fremdes und zwar Dein geistiges Eigenthum aneignen wolle. Die Versuche, die ich Dir mittheilte (*seine eignen und die von seinem Vater und Herrn Bischoff angestellten*), geschahen blofs zu meiner und meines Vaters Aufklärung, und es fällt Niemand ein, etwas davon zu publiciren, da es auch für uns zu Nichts führen würde (*offenbar weil er wufste, dafs Herr Dr. Dubois seine Priorität protocollarisch sich gesichert hatte*). Ich dachte die Sache würde Dich interessiren und theilte Dir daher diese Resultate mit. Die chemischen Briefe sind fertig und ich werde Dir und Müller bald ein Exemplar im Namen meines Vaters zuschicken."

Aus diesem zweiten Briefe geht die peinliche Stimmung hervor, in die mein Sohn durch die Zumuthung des Herrn Dr. Dubois versetzt worden ist; aber nicht, dafs er in der von Herrn Dubois erdachten Weise mit mir darüber verkehrt hat, wie denn Herrn Dr. Dubois' ganze Auffassung meines Verhältnisses zu meinem Sohne, in wissenschaftlichen Dingen, als er noch Student war, die seltsamste von der Welt ist.

Die Wahrheit ist, dafs ich von der Zumuthung des Herrn Dubois, die Hand von dieser Sache zu lassen, weil er selbst damit beschäftigt sei, keine Kenntnifs hatte, indem mein Sohn unzweifelhaft das Unpassende derselben fühlte und für besser hielt, durch Stillschweigen meine gute Meinung von Herrn Dr. Dubois nicht zu schwächen. Nach dem was ich auseinander gesetzt habe, versteht man, dafs mir in der That seine Vorwürfe sehr seltsam, vielleicht lächerlich hätten vorkommen müssen.

Thatsache ist, dafs weder von den Versuchen meines Sohnes, noch von denen, welche Herr Bischoff mit mir anstellte, jemals etwas publicirt worden ist, Niemand hat irgend Kenntnifs davon, dafs einer von uns sich damit beschäftigt hat, oder dafs Katzen, Hunde oder Frösche dazu gedient haben. Was in den chemischen Briefen darüber steht, konnte gleich gut sowie eine von den tausend andern Thatsachen, die dieses Buch enthält, von Herrn Dr. Dubois oder von einem andern herrühren.

Es bleibt demnach von Allem, was Herr Dr. Dubois behauptet, nur eine reine persönliche Sache übrig, die Bestreitung nämlich *meines* unbezweifelbaren Rechtes, welche er meinem Sohne zuschob, Versuche zu wiederholen, die ich früher gemacht, *weil diese sein Eigenthum seien.* An eine Bestreitung *seines* Anspruches an die Thatsache hatte weder

ich noch mein Sohn jemals gedacht; bestreiten müfste ich aber das Recht, welches er von dem Verfasser der chemischen Briefe beansprucht, an der Stelle dieses Buches, wo die neutrale Reaction des Muskelfleisches erwähnt ist, als der Entdecker derselben genannt zu werden; von seiner Seite konnte der Sachlage nach nur von einem Wunsche die Rede sein.

Wenn Herr Dr. Dubois mir ganz einfach diesen Wunsch entweder direct oder durch meinen Sohn geäufsert hätte, so würde ich keinen Anstand genommen, ja es würde mir ein Vergnügen gemacht haben, dem vermeintlichen Freunde meines Sohnes gefällig zu sein und seinen Namen der gedachten Stelle beizufügen; seine Versicherung, jahrelang vor mir die Reaction gekannt zu haben, wäre mir zur Rechtfertigung genügend gewesen, um so mehr, als ich wissen konnte, dafs weder Herr Dr. Bence Jones noch Herr Prof. Bischoff einen Werth auf die Autorschaft dieser Thatsache legten.

Dem Umstande, dafs ich diesen Wunsch nicht kannte, verdanke ich den beleidigenden Angriff des Herrn Dr. Dubois, und wenn ich zum zweitenmale seiner Erwiderung einige Worte entgegenstelle, so geschieht diefs, weil ich nicht zugeben kann und will, dafs Herr Dr. Dubois den Standpunkt meiner Abwehr eines Vorwurfes, wiederholt in einen Angriff, meine Vertheidigung, in eine Streitschrift wegen einer Priorität zu verwandeln trachtet.

Ich erkläre also nochmals, dafs die Frage, ob Herr Dubois oder ein Anderer die neutrale Reaction des lebenden Muskelfleisches entdeckt hat, mich nicht beschäftigt und niemals beschäftigt hat; ich mache keinen Anspruch auf diese Entdeckung und gönne gern Herrn Dr. Dubois diesen glänzenden Anfang einer neuen Aera der physiologischen Muskelchemie.

Was ich aber rügen mufste und rüge, diefs ist die unschickliche und nicht zu rechtfertigende Weise, auf welche er diese Sache vor das Publikum brachte und in der Form eines Streites vom Zaune brach. Keiner von seinen Freunden und die es gut mit ihm meinen wird, auch wenn sie nach meinen Erläuterungen noch glauben, dafs er im Rechte gewesen sei, sein Verhalten in dieser Sache auch nur entfernt billigen können.

Herr Dr. Dubois empfing im Mai 1851 durch meinen Sohn die Nachricht, dafs in Giefsen diese Beobachtungen angestellt worden waren und gleichzeitig die dritte Auflage meiner chemischen Briefe, er beschwerte sich gegen meinen Sohn über die Verschweigung seines Namens, liefs dann aber die Sache acht Jahre lang auf sich beruhen, ohne mir direct oder indirect, durch einen Brief oder eine Publication die Möglichkeit darzubieten, Kenntnifs von seinen Ansprüchen zu erlangen; selbst bei einer persönlichen Begegnung in München in meinem Hause fand er es nicht für angemessen, diese zur Sprache zu bringen.

Plötzlich auf einmal, nachdem Herr Dr. Dubois auf's neue mit meinem Sohne, im Winter vorigen Jahres nach seiner Rückkehr aus Indien, monatelang in persönlicher Berührung war, tritt er mit Prioritätsansprüchen in einer beleidigenden und unanständigen Weise gegen mich auf; doppelt unanständig, weil er keinen Schritt gethan, um sich zu vergewissern, ob ich ihm absichtlich und mit Vorbedacht ein Unrecht habe zufügen wollen, oder nicht, und darum weil er sich nicht scheute, meinen Sohn gegen den Vater zum Zeugen aufzurufen; sein unanständiges Betragen geht aber noch viel weiter, denn anstatt eine einfache Arglosigkeit und Nichtwissen meinem Verfahren zu Grunde zu legen, bemüht er sich glauben zu machen, dafs mein Sohn und ich wegen der Thatsache, *dafs blaues Lackmuspapier auf frisches Fleisch gelegt, seine Farbe*

nicht ändere, wegen einer Entdeckung, von der er selbst sagt, dafs sie *jeder Student der Medicin machen konnte*, sich in hinterlistiger Weise gegen ihn verschworen hätten, um ihm sein Eigenthum daran zu rauben, ein Eigenthum, was er sich noch überdiefs hätte versichern lassen.

Ein solches Verfahren ist in der Geschichte der Wissenschaften ohne Beispiel und ich weise seine Unterstellung mit Eckel zurück.

Ich kann in der für mich völlig unverständlichen mafslosen Ueberschätzung der Entdeckung der in Rede stehenden Thatsache nicht die alleinige Triebfeder seiner Handlungsweise gegen mich finden, und ich irre mich wahrscheinlich nicht, wenn ich voraussetze, dafs meine in meiner Untersuchung über das Fleisch gegebene Erklärung der Entstehung electrischer Ströme in den Muskeln, welche in die Richtung seiner eigenen Arbeiten fiel, seine Gereiztheit steigerte. Ich will nicht glauben, dafs er den unmotivirten Prioritätsstreit anfing, um meine möglicher Weise erhebbaren Ansprüche an die Vorstellung, dafs die Säure in den Muskeln eine Rolle von einer gewissen Bedeutung spiele, damit zuzudecken. Es wäre diefs ein Fechterstreich, der ebenfalls nicht an seinem Platze gewesen, weil ich mir nicht anmafse, in physiologischen Dingen, die das Gebiet meiner Aufgaben gar nicht berühren, irgend einen Werth auf eine im Vorübergehen gemachte Meinung zu setzen.

Sein Verfahren gegen mich und gegen meinen Sohn, den er seinen Freund nennt, ist nicht zu entschuldigen, und nicht das eines Mannes, der einen gerechten und gesicherten Anspruch auf einen wissenschaftlichen Namen zu haben glaubt.

Wie wenig zuletzt Herr Dr. Dubois meine Stellung in der Chemie begreift, hat er in seiner Erwiderung bewiesen, in welcher er mir die Anforderung unterwürfiger Zustimmung zu meinen Meinungen oder Arbeiten vorwirft, und sich sogar

so weit vergifst, den Hunderten meiner Schüler gegenüber zu behaupten, dafs sich in meinem Laboratorium keine andern Ansichten geltend machen *durften*, als die meinigen. Herr Dr. Dubois weifs nicht, dafs das Wasser, was meine Mühle trieb, von meinen Gegnern zugetragen worden ist.

J. v. L.

Harnstoff im Chylus und in der Lymphe; nach *A. Wurtz* *).

In dem aus dem *Ductus thoracicus* eines Stieres, welcher mit Fleisch gefüttert war, mittelst einer Fistel entleerten Chylus fand Wurtz einen erheblichen Gehalt an Harnstoff. Diesen Körper fand er auch in dem Chylus und in der Lymphe anderer Thiere, und zwar in folgenden Mengen, denen der Gehalt des Blutes der Thiere an Harnstoff zur Vergleichung beigesetzt ist :

Thier	Nahrung	Harnstoffgehalt in 1000 Grm. :		
		Blut	Chylus	Lymphe
Hund	Fleisch	0,089	?	0,158
"	"	?	0,183	?
Kuh	Kleeheu	0,192	0,192	0,193
Stier	Klee u. Rapskuchen . . .	?	0,189	0,213
Stier	Rapskuchen (v. d. Wiederkäuen)	?	?	0,215
Widder	Gewöhnliche Nahrung . .	0,248	0,280	?
Hammel	" " . .	?	0,071	?
Pferd	" " . .	?	?	0,126 0,112

*) Im Auszug aus Compt. rend. XLIX, 52.

Ausgegeben den 1. März 1860.
Druck von Wilhelm Keller in Giefsen.

ANNALEN
DER
CHEMIE
UND
PHARMACIE.

HERAUSGEGEBEN

VON

FRIEDRICH WÖHLER, JUSTUS LIEBIG
UND HERMANN KOPP.

BAND CXIV.

LEIPZIG UND HEIDELBERG.
C. F. WINTER'SCHE VERLAGSHANDLUNG.
1860.

ANNALEN
DER
CHEMIE
UND
PHARMACIE.

HERAUSGEGEBEN

VON

FRIEDRICH WÖHLER, JUSTUS LIEBIG
UND HERMANN KOPP.

NEUE REIHE. BAND XXXVIII.

LEIPZIG UND HEIDELBERG.
C. F. WINTER'SCHE VERLAGSHANDLUNG.
1860.

Inhaltsanzeige des CXIV. Bandes.

Erstes Heft.

Zweites Heft.

Drittes Heft.

ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

CXIV. Bandes erstes Heft.

Einwirkung von Chlor auf Baldrianaldehyd;

von Dr. *Th. Kündig.*

Wenn man die Aldehyde als Hydrüre sauerstoffhaltiger Radicale betrachtet, wie diefs nach der gröfsten Anzahl von Metamorphosen geschehen mufs, so sind bei der Reaction von Chlor auf dieselben zwei Arten von Einwirkung denkbar. Entweder es entstehen durch typischen doppelten Austausch die Chloride derselben Radicale, oder es werden durch Vertretung des Wasserstoffs im Radical Substitutionsproducte gebildet. Nach den bis jetzt bekannten Versuchen hätte man die erstere dieser beiden Metamorphosen für eine den Aldehyden gemeinsame Reaction halten können.

Dafs Bittermandelöl durch Einwirkung von Chlor in Benzoylchlorid übergeführt wird, hatten Liebig und Wöhler schon 1832 dargethan. Neuerdings hat Wurtz *) gezeigt, dafs Aldehyd in derselben Weise Acetylchlorid liefert. Durch die letztere Beobachtung war auch die Hypothese, die man sich bis dahin über die Bildung des Chlorals bei Ein-

*) Ann. de Chim. et de Phys. XLIX, 58; diese Annalen CII, 93.

wirkung von Chlor auf Alkohol gemacht hatte, unhaltbar geworden; man kann nicht mehr annehmen, das Endproduct Chloral entstehe aus dem Anfangs gebildeten Aldehyd durch Substitution, es erscheint vielmehr nach Lieben's*) Versuchen wahrscheinlich, dafs es ein Zersetzungsproduct des gechlorten Acetals ist.

Die folgenden Versuche (im Laboratorium des Prof. Kekulé in Gent ausgeführt) hatten zum Zweck, nachzuweisen, ob das Verhalten des Valerals zu Chlor demjenigen des Aldehyds und des Bittermandelöls analog ist.

Leitet man einen Chlorstrom durch Valeral, so erhitzt sich dasselbe anfänglich sehr stark; zur Beendigung der Reaction dagegen mufs man erwärmen. Das gelbliche Product fängt bei etwa 100° zu sieden an, aber das Thermometer steigt fortwährend, die später destillirenden Theile sind roth oder blauroth gefärbt, es entweicht fortwährend Salzsäure, und wenn das Thermometer auf etwa 190° gestiegen ist, bleibt eine schmierige halbverkohlte Masse. Bei der Rectification des Destillates wiederholen sich dieselben Erscheinungen. Das Product ist demnach nicht ohne Zersetzung flüchtig und konnte darum nicht in völlig reinem Zustande erhalten werden. Indessen scheint der Siedepunkt des Hauptproductes bei etwa 147° zu liegen, wenigstens destillirte bei dieser Temperatur ein beträchtlicher Antheil über. Ich habe bei der Rectification das Product in drei Antheilen aufgefangen : a) 100 bis 140°; b) 140 bis 148°; c) über 148°, und diese getrennt untersucht.

Im Wasser sind diese Producte unlöslich, sie werden weder von siedendem Wasser noch von kochenden alkalischen Lösungen zersetzt. Die Alkalilösung und das Wasser ent-

---

*) Compt. rend. XLIV, 1345; diese Annalen CIV, 114.

halten nach dieser Behandlung keine Baldriansäure, und wenn man die Producte vorher mit kaltem Wasser gewaschen hat, auch nur Spuren von Chlor. Es wird demnach durch Einwirkung von Chlor auf Valeral kein Valerylchlorid gebildet.

Mit saurem schwefligsaurem Natron geben die drei Destillate krystallinische Niederschläge; a) giebt viel, b) erstarrt vollständig, c) giebt nur geringe Mengen der krystallisirten Verbindung. Die so erhaltenen Krystalle wurden ausgeprefst, zuerst mit wenig Wasser, dann mit Alkohol gewaschen und im luftleeren Raum über Schwefelsäure getrocknet.

Die aus dem ersten Destillat erhaltenen Krystalle gaben bei der Analyse 23,65 pC. Chlor. Bei der Analyse der Verbindung aus dem zweiten Destillat (140 bis 148°) wurden folgende Zahlen erhalten :

0,4330 Grm. gaben 0,4574 Grm. Chlorsilber, entsprechend 0,1131 Chlor.

0,4968 Grm. (von einer anderen Darstellung) gaben 0,5469 Grm. AgCl = 0,1352 Cl.

0,4277 Grm. gaben 0,1344 Wasser und 0,3602 Kohlensäure, entsprechend 0,0149 Wasserstoff und 0,0982 Kohlenstoff.

0,5339 Grm. gaben 0,1239 Grm. Chlornatrium (welches noch Spuren von schwefelsaurem Salz enthielt), entsprechend 0,0487 Na.

Diese Zahlen entsprechen einer durch directe Addition von 1 Molecul Bichlorvaleral zu 1 Molecul saurem schwefligsaurem Natron entstandenen Verbindung :

$$\left.\begin{matrix} C_5H_7Cl_2O \\ H \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} H \\ SO_2'' \\ Na \end{matrix}\right\} O$$

wie die folgende Zusammenstellung zeigt :

	berechnet		gefunden	
C_5	60	23,16	—	22,96
H_9	9	3,47	—	3,48
Cl_2	71	27,41	26,12	27,21
Na	23	8,88	—	9,10
S	32	—	—	—
O_4	64	—	—	—
	259.			

Leitet man Chlor durch Valeral im Sonnenlicht, so ist die Einwirkung lebhafter und es wird mehr Chlor absorbirt, als in zerstreutem Tageslicht. Das Product enthält kein Valerylchlorid, es verhält sich bei der Destillation wie das oben beschriebene, aber es liefert, wenigstens wenn das Chlor bis zur Sättigung eingeleitet wurde, mit saurem schwefligsaurem Natron keine krystallisirte Verbindung.

Aus diesen Versuchen ergiebt sich, dafs bei Einwirkung von Chlor auf Valeral eine andere Reaction stattfindet, als bei dem Aldehyd der Essigsäure. Da indefs bei den Versuchen von Wurtz die Einwirkung unter völlig verschiedenen Bedingungen stattfand, insofern der Aldehyd in mit Chlor gefüllte Flaschen eingetragen wurde, habe ich es für nöthig gehalten, die Versuche mit Valeral in derselben Weise auszuführen. Es ist nämlich denkbar, dafs das Product ein verschiedenes ist, je nach den Bedingungen, unter welchen die Einwirkung stattfindet; im einen Fall wirkt das in der Flüssigkeit gelöste Chlor auf diese, im andern Fall wird wesentlich die in der Chloratmosphäre verdampfte Substanz von dem Chlor angegriffen.

In mit trockenem Chlorgas gefüllte Flaschen wurde Valeral eingegossen, so dafs entweder auf 1 Molecul Valeral 1 Mol. Chlor (= Cl_2) oder 2 Mol. Chlor vorhanden waren. Nimmt man den Versuch in einer den Sonnenstrahlen ausgesetzten Flasche vor, so tritt eine Art von Verpuffung ein

und ein Theil des Valerals verbrennt. Im zerstreuten Licht ist die Einwirkung langsamer. Bei 1 Mol. Chlor auf 1 Mol. Valeral wird, unter lebhafter Erwärmung, augenblicklich alles Chlor verzehrt; bei 2 Mol. Chlor verschwindet die Farbe des Chlors erst nach 2 Stunden. Das Product enthält kein Valerylchlorid; es verhält sich bei der Destillation wie das oben beschriebene, nur dafs bei den Versuchen, bei welchen auf 1 Mol. Chlor 1 Mol. Valeral angewandt worden war, viel Valeral unter 100° abdestillirte. Die zwischen 135 bis 150° übergehenden Antheile geben mit saurem schwefligsaurem Natron reichliche Mengen einer krystallisirten Verbindung. Ich habe diese Verbindung nicht analysirt, mich aber davon überzeugt, dafs sie beträchtliche Mengen von Chlor enthält.

Man erinnert sich, dafs Cahours *) durch Behandeln des Amylalkohols mit Chlor einen chlorhaltigen Körper dargestellt hat, das Chloramylal, dessen Analyse mit der Formel $G_5H_{8^1/_2}Cl_{1^1/_2}\Theta$ übereinstimmt, und für welchen Gerhardt **) die Formel : $G_5H_8Cl_2\Theta$ (?) vorschlägt. Ich habe diesen Versuch wiederholt, um nachzuweisen, ob das Product wirklich ein gechlorter Aldehyd ist. Der bei der Rectification zwischen 140 bis 150° übergehende Antheil giebt mit saurem schwefligsaurem Natron beträchtliche Mengen einer krystallisirten Verbindung, die nach einer qualitativen Analyse viel Chlor enthält. Es ist also erwiesen, dafs bei Einwirkung von Chlor auf Amylalkohol Chlorsubstitutionsproducte des Baldrianaldehyds entstehen.

*) Ann. de Chim. et de Phys. LXX, 81.

**) Traité de Chimie organique II, 680.

Ueber das Atomgewicht des Graphits;
von *B. C. Brodie* *).

Als Graphit sind, ohne weitere Unterscheidung, mehrere Varietäten natürlich vorkommenden Kohlenstoffs von sehr verschiedenen Eigenschaften bezeichnet worden. Der Graphit aus Neu-Braunschweig ist in seinem äufseren Ansehen nur wenig von Anthracit-Kohle verschieden. Der Graphit aus Grönland ist dem ersteren nicht ganz unähnlich, besitzt jedoch mehr metallischen Glanz. Wie dem auch sei, unter jenen verschiedenen Varietäten natürlich vorkommenden Kohlenstoffs sind zwei vorzugsweise ausgezeichnet durch einen hohen Grad von metallischem Glanz, durch ihre Structur und andere gut bestimmte Eigenschaften. In dieser Abhandlung beschränke ich die Bezeichnung Graphit auf diese zwei Varietäten, die sich unter einander als „die blätterige" und „die amorphe" unterscheiden lassen.

Der blätterige Graphit wird in grofser Menge in Ceylon gefunden, von wo grofse Mengen jährlich nach England gebracht werden. Er kommt im Handel in Massen vor, die oft mehrere Pfunde wiegen, hat einen beträchtlichen metallischen Glanz und besitzt ein deutliches faseriges Gefüge. Es ist sehr schwer, diesen Graphit durch mechanische Hülfsmittel in einen Zustand feiner Zertheilung zu bringen; doch gelingt es durch längeres Reiben desselben unter Wasser, ihn zu sehr kleinen Blättchen zu zertheilen. Dieser Graphit kommt zusammen mit Quarz vor. Eine Ablagerung derselben Varietät von Graphit ist in neuerer Zeit bei Travan-

*) Vom Verfasser aus den Philosophical Transactions of the London Royal Society mitgetheilt.

core entdeckt worden. Der Graphit von Travancore hat keine faserige Structur, sondern bildet wenig cohärente kleine Tafeln. Proben von ähnlichem Graphit habe ich auch von Moreton-Bay in Australien, in Quarz als Muttergestein, und von Ticonderoga im Staate Neu-York, wo derselbe mit Olivin und Sphen als Begleitern vorkommt, erhalten. Wird Gufseisen in einer Säure gelöst, so bleibt ein etwa 4 pC. betragender Rückstand von Kohle in der Form von Graphit. Dieser Graphit besteht auch aus kleinen glänzenden Blättchen und ist in seinem Aussehen und seinen Eigenschaften der blätterigen Varietät des natürlich vorkommenden Graphits ganz ähnlich. Amorpher Graphit wird in Borrowdale in Cumberland gefunden und auch in grofser Menge nach England aus Deutschland eingeführt, vermuthlich von Griesbach bei Passau; doch kann ich über seinen Fundort Nichts Sicheres angeben. Er bildet ein Pulver von silbergrauer Farbe, ist weich anzufühlen und giebt auf Papier gerieben einen glänzenden metallischen Strich. Diese Art Graphit ist viel weicher als die andere und defshalb für die Anfertigung von Bleistiften viel besser geeignet.

Der zu meinen Versuchen verwendete Graphit war in allen Fällen sorgfältig durch Kochen mit Säuren und durch Schmelzen mit Kalihydrat in einem Silbertiegel gereinigt; wo Nichts Anderes sich bemerkt findet, ist die Varietät von Ceylon gemeint. Der in dieser Weise gereinigte Graphit läfst einen fast unwägbaren Rückstand, und ergab bei der Analyse 99,96 pC. Kohlenstoff. Sein spec. Gewicht wurde in zwei Versuchen zu 2,25 und 2,26 ermittelt.

Die nachfolgende Untersuchung wurde in der Absicht unternommen, das Atomgewicht zu bestimmen, mit welchem der Kohlenstoff in der Modification als Graphit in Verbindungen eingeht. Zu dem Ende erforschte ich die Reactionen des Graphits.

Der erste Versuch, durch welchen es mir gelang eine Verschiedenheit in dem chemischen Verhalten der verschiedenen Arten Kohlenstoff nachzuweisen, betraf das Verhalten zu einer Mischung von concentrirter Salpeter- und Schwefelsäure. Wird fein zertheilte Kohle in der Form von Kienrufs, oder Zuckerkohle, mit einer Mischung von 1 Th. Salpetersäure und 4 Th. Schwefelsäure erhitzt, so wird der Kohlenstoff rasch oxydirt und eine schwarze Substanz bildet sich, die in der concentrirten Säure löslich ist aber auf Zusatz von Wasser ausgefällt wird. Diese Substanz ist unlöslich in verdünnten Säuren und in Salzlösungen, aber löslich in reinem Wasser und in wässerigen Alkalien. Sie ist von anderen Producten begleitet, welche ihre Reindarstellung sehr erschweren. — Wird der Graphit von Ceylon in derselben Weise behandelt, so zeigt sich ein sehr abweichendes Resultat; der Graphit nimmt eine schöne Purpurfarbe an und zerfällt in der Flüssigkeit zu Stücken. Die so entstehende Substanz hat nach dem Auswaschen der Säure mittelst Wasser das Ansehen des Graphits selbst, ist aber dunkler gefärbt. Wie sich bei der Analyse ergab, enthält sie die Elemente der Schwefelsäure verbunden mit Sauerstoff, mit Wasserstoff und mit einem beträchtlichen Gehalt an Kohlenstoff. Meine Bemühungen, diese Substanz mit constanter Zusammensetzung zu erhalten, waren erfolglos. Sie ist unlöslich in allen Reagentien; sie läfst sich mit starker Kalilösung kochen, ohne Schwefelsäure abzugeben, und ohne dafs ihr Gewicht sich dabei bemerkbar, wenn überhaupt, ändert. Bei dem Erhitzen verändert sie sich in bemerkenswerther Weise, indem sich Gase im Innern der Substanz entwickeln, welche in sonderbarer Weise aufschwillt und in den Zustand der feinsten Zertheilung gebracht wird. Der Rückstand besteht aus Kohlenstoff, welcher das Aussehen und die Structur des blätterigen Graphits besitzt. Eine ähnliche Oxydation tritt ein,

wenn an der Stelle der Salpetersäure bei dem oben beschriebenen Versuch ein anderes oxydirendes Agens, wie z. B. zweifach-chromsaures Kali oder chlorsaures Kali, angewendet wird. — Diese Versuche erwiesen etwas Wichtiges : die Existenz einer eigenthümlichen Verbindung, worin Kohlenstoff in der Form von Graphit enthalten ist. Die Entdeckung dieser Verbindung leitete meine Aufmerksamkeit auf die Oxydation des Graphits. Ich fand, dafs Graphit bei dem Erhitzen mit einer Mischung von Salpetersäure und chlorsaurem Kali an Gewicht zunimmt, und dafs das entstehende Product bei dem Erhitzen unter Gasentwickelung zerfällt. Die zerfallene Substanz unterschied sich im äufseren Ansehen nur wenig von dem ursprünglichen Graphit. Die Analysen des in der angegebenen Weise entstehenden Products von verschiedenen Darstellungen, bei welchen die Oxydation verschieden lange fortgesetzt wurde, ergaben wechselnde Resultate. Diefs leitete mich zu weiteren Versuchen. Ich fand, dafs, wenn das durch Behandlung des Graphits mit der oxydirenden Mischung entstandene Product von den bei der Operation gebildeten Salzen durch Auswaschen befreit, bei 100° C. getrocknet und dann neuerdings dem Oxydationsprocefs unterworfen wurde, es allmälig ein anderes Ansehen annahm, bis, nach 4- bis 5maliger Wiederholung der Operation, die ganze Menge des Graphits zu einem hellgelben, aus kleinen durchsichtigen glänzenden Täfelchen bestehenden Körper umgewandelt war. Die Analyse ergab, dafs mit dieser Umwandlung auch eine allmälige Abänderung der Zusammensetzung verbunden war, dafs aber zuletzt ein Zeitpunkt eintrat, wo sich die Zusammensetzung auch bei Wiederholung der Behandlung mit der oxydirenden Mischung nicht mehr änderte. Es ist bemerkenswerth, dafs dieses Resultat nicht durch einmalige, wenn auch sehr verlängerte Operation erlangt werden kann; die Oxydation kann erst dann zu weiterem Vor-

schreiten gebracht werden, wenn die ursprünglichen Bedingungen erst wieder hergestellt waren.

Die Operation wird, was die Einzelnheiten betrifft, wie folgt ausgeführt. Eine gewisse Menge Graphit wird mit dem dreifachen Gewicht an chlorsaurem Kali innig gemischt, und diese Mischung in eine Retorte gegeben. Eine zur Verflüssigung des Ganzen genügende Menge der stärksten Salpetersäure wird nun hinzugegeben. Die Retorte wird in ein Wasserbad gestellt, und 3 bis 4 Tage lang bei 60° C. erhalten, bis sich keine gelben Dämpfe mehr entwickeln. Die Substanz wird dann in eine grofse Menge Wasser geschüttet und durch Decantiren bis zur fast völligen Befreiung von Säure und von Salzen ausgewaschen. Sie wird nun im Wasserbad getrocknet, und die Oxydationsoperation unter Anwendung derselben relativen Mengen chlorsaures Kali und Salpetersäure wiederholt, bis keine weitere Veränderung mehr eintritt; diefs ist gewöhnlich nach der vierten Oxydation der Fall. Die Substanz wird endlich erst im leeren Raum und dann bei 100° C. getrocknet. Eine Abänderung in der Operation, welche vortheilhaft angenommen werden kann, besteht darin, die Substanz mit der oxydirenden Mischung in Flaschen zu bringen, die man dem Sonnenlichte aussetzt; unter diesen Umständen geht die Umwandlung rascher und auch ohne Anwendung von Wärme vor sich.

Diese Krystalle erscheinen unter dem Mikroscop betrachtet vollkommen durchsichtig, und zeigen im polarisirten Lichte schöne Farben. Professor Miller zu Cambridge, welcher so gefällig war sie zu untersuchen, theilte mir über sie Folgendes mit: „Die Krystalle, wenn auch nicht unbedingt zu klein für Messungen, sind doch zu dünn und unvollkommen, um Messungen mit dem Reflexionsgoniometer zuzulassen. Ich habe sie unter dem Mikroscop untersucht, um wo möglich mindestens das Krystallisationssystem, welchem sie angehören,

festzustellen. Sie scheinen entweder dem rhombischen oder dem monoklinometrischen Systeme, wahrscheinlicher aber dem ersteren, anzugehören*). Manchmal sind die Krystalle zerbrochen, wie es Fig. 4 auf Tafel I zu Bd. CXIII darstellt. Der gerade Verlauf des Bruchs (in der Richtung *FE*) zeigt deutlich die Existenz von Spaltbarkeit in dieser Richtung an. Die Krystalle sind so ungemein dünn in einer auf die Ebene des Papiers, auf welchem sie abgebildet sind, rechtwinkeligen Richtung, dafs es unmöglich ist, von anderen Flächen, als denen die mit der Ebene des Papiers parallel sind, ein reflectirtes Bild zu erhalten."

Die Krystalle werden bei dem Erhitzen unter Erglühen zersetzt. Gase werden dabei entwickelt, und es bleibt ein schwarzer Rückstand, welcher ähnlich aussieht wie fein zertheilte Kohle.

Ich habe noch keine Flüssigkeit aufgefunden, in welcher sich diese Krystalle auflösen liefsen, und sie gestatten keine Art der Reinigung. Da diese Krystalle sich bei dem Erhitzen explosionsartig zersetzen, müssen bei der Analyse besondere Verfahren in Anwendung gebracht werden, und in habe hierbei keine sich bietende Vorsichtsmafsregel vernachlässigt. Weder Chlor noch Stickstoff konnte übrigens in diesen Krystallen nachgewiesen werden.

Die Substanz wurde in einem Platinschiffchen in eine Porcellanröhre gebracht und in einem Strome von Sauerstoffgas verbrannt, wobei die sich bildenden Gase über glühendes Kupferoxyd geleitet wurden. An dem Ende der Röhre, wo der Sauerstoff zugeleitet wurde, befand sich ein Amianthpfropfen, und ein zweiter zwischen der Substanz und dem

---

*) Messungen an diesen Krystallen, welche später Hr. A. H. Church mittelst des Mikroscop-Goniometers ausführte, haben es aufser Zweifel gesetzt, dafs dieselben einem von diesen beiden Krystallsystemen angehören.

Kupferoxyd. Der gewöhnlich gebräuchliche Kali-Apparat wurde durch zwei Glasröhren ersetzt, welche mit concentrirter Kalilösung befeuchtete Bimssteinstücke enthielten.

Um in bestimmtester Weise zu ermitteln, wann die Zusammensetzung der Verbindung constant wurde, wurde dieselbe nach jeder der sich folgenden Oxydationen analysirt. Es ergab sich, dafs die Zusammensetzung von der vierten Oxydation an constant war, von welcher an ein noch so langes Behandeln mit der oxydirenden Mischung keine Veränderung mehr bewirkte.

Ich erhielt bei meinen Analysen folgende Resultate, als ich dieselbe Portion Graphit einmal (I) und dann noch einmal (II) mit der oxydirenden Mischung behandelt hatte:

	I.	II.
Kohlenstoff	69,67	67,79
Wasserstoff	1,48	1,84
Sauerstoff	28,85	30,37
	100,00	100,00.

Im Folgenden stelle ich die Resultate von Analysen zusammen, welche mit Substanz ausgeführt wurden, deren Zusammensetzung sich nicht mehr änderte. Die Substanz für die Analysen I und II war viermal mit der oxydirenden Mischung behandelt worden, die Substanz für die Analysen III und IV fünfmal, die Substanz für die Analyse V sechsmal, die Substanz für die Analysen VI und VII siebenmal. Für diese Analysen war jedesmal die Substanz bei 100° C. getrocknet worden; die Analyse VIII bezieht sich auf im leeren Raume getrocknete Substanz. Für die vorhergehenden Analysen dienten Präparate, die aus Graphit von Ceylon dargestellt waren; die Substanz für die Analyse IX war aus dem amorphen Graphit von Cumberland dargestellt. Ich habe übrigens auch dieselbe Verbindung aus Hochofengraphit bereitet.

I.	0,23375	Grm. Substanz	gaben	0,52025	CO_2	u.	0,02925 H_2O.
II.	0,233	„	„	0,51875	„	„	0,03775 „
III.	0,24475	„	„	0,545	„	„	0,04175 „
IV.	0,27275	„	„	0,609	„	„	0,0465 „
V.	0,209	„	„	0,46	„	„	0,036 „
VI.	0,25275	„	„	0,5635	„	„	0,042 „
VII.	0,23825	„	„	0,5325	„	„	0,04025 „
VIII.	0,2555	„	„	0,56875	„	„	0,0435 „
IX.	0,216	„	„	0,48	„	„	0,0355 „

Diesen Analysen entsprechen folgende Procentgehalte :

	I.	II.	III.	IV.	V.
Kohlenstoff	60,70	60,74	60,73	60,88	60,47
Wasserstoff	1,37	1,80	1,89	1,88	1,91
Sauerstoff	37,93	37,46	37,38	37,24	37,62
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

	VI.	VII.	VIII.	IX.
Kohlenstoff	60,80	60,94	60,71	60,69
Wasserstoff	1,80	1,87	1,89	1,75
Sauerstoff	37,49	37,19	37,40	37,56
	100,00	100,00	100,00	100,00.

Das Mittel aus diesen Analysen (die Wasserstoffbestimmung in I ist unberücksichtigt gelassen) ist in der folgenden Zusammenstellung unter *A* angegeben. Diese Zahlen bedürfen indessen noch einer Correction. Der Graphit, aus welchem die Verbindung dargestellt wurde, hinterläfst bei seiner Verbrennung etwas Asche, und bei der so lange fortgesetzten Behandlung des Graphits wird noch eine weitere, auf 0,5 pC. zu veranschlagende Menge unverbrennlicher Substanz hinzugebracht, die vermuthlich aus den Glasgefäfsen herstammt, in welchen die Operationen ausgeführt wurden. Wird diese Correction angebracht, so ergiebt sich die procentische Zusammensetzung *B*, und diese entspricht der Formel $C_{11}H_4O_5$ *) :

*) H = 1; C = 12; O = 16.

	A	B		berechnet	
Kohlenstoff	60,74	61,04	C_{11}	132	61,11
Wasserstoff	1,85	1,85	H_4	4	1,85
Sauerstoff	37,41	37,11	O_5	80	37,04
	100,00	100,00		216	100,00.

Diese Substanz, deren Zusammensetzung eben besprochen wurde, hat die folgenden Eigenschaften. Sie ist unlöslich in Wasser, welches Säuren oder Salze enthält, aber etwas weniges löslich in reinem Wasser. Die Krystalle zeigen auf Lackmuspapier gelegt eine schwache saure Reaction. Die Substanz verbindet sich mit Alkalien. Mit verdünnter Ammoniakflüssigkeit geschüttelt wird sie zu einer durchsichtigen Gallerte, ohne sich jedoch aufzulösen; auf Zusatz von Säuren wird sie aus dieser Verbindung unverändert in Form einer der Kieselerde ähnlich aussehenden gallertartigen Masse ausgeschieden, welche nach dem Trocknen im luftleeren Raum sich als ein etwas gelblicher schwammiger Körper von demselben Gewichte, wie es das der ursprünglich mit Ammoniak behandelten Substanz war, darstellt. — Die Krystalle werden durch Behandlung mit reducirenden Agentien rasch zersetzt. Wird die trockene Substanz mit einer Lösung von Schwefelammonium oder Schwefelkalium übergossen, so hört man ein knisterndes Geräusch und zuletzt entsteht ein Körper, welcher den metallischen Glanz und das allgemeine Aussehen des Graphits besitzt. Eine ähnliche Veränderung in dem Aussehen tritt ein, wenn man die Substanz mit einer sauren Lösung von Kupferchlorür und von Zinnchlorür kocht. Die hierbei entstehenden Substanzen lassen sich nicht reinigen; ich konnte sie mir nicht rein darstellen.

Die hier beschriebene Substanz gehört offenbar zu den Säuren, aber in Folge der Unlöslichkeit und Leichtzersetzbarkeit ihrer Salze konnte ich dieselben nicht im reinen Zu-

stande erhalten. Folgende Wahrnehmungen dürften indessen darauf hindeuten, dafs diese Säure zweibasisch ist. Eine gewisse Menge der noch feuchten Substanz gab mit Barytwasser geschüttelt, ausgewaschen und bei 100° getrocknet eine Verbindung, die 21,19 pC. Baryum enthielt. Dieselbe Verbindung gab, in Wasser suspendirt und mittelst eines Kohlensäurestromes zersetzt, eine Substanz, welche nach dem Trocknen bei 100° 13,30 pC. Baryum enthielt. Die Formel $C_{11}H_3BaO_5$ verlangt 24,13 pC. Baryum, die Formel $C_{22}H_7BaO_{10}$ 13,73 pC. Baryum. Diese Verbindungen sind ungemein hygroscopisch, und explodiren bei dem Erhitzen mit noch gröfserer Heftigkeit als die ursprüngliche Substanz. Letztere mag als *Graphitsäure* bezeichnet werden.

Der Rückstand, welcher bei dem Zersetzen der Graphitsäure durch Erhitzen bleibt, ist, wenn er auch dem Kohlenstoff im äufseren Ansehen gleicht, doch nicht dieses Element, sondern enthält einen beträchtlichen Sauerstoffgehalt. Ich habe viele Versuche angestellt um diese Substanz im reinen Zustand zu erhalten, sowohl durch Zersetzung der Graphitsäure für sich in einer Atmosphäre von Stickstoff, als auch durch Zersetzung derselben nach Zumischung einer grofsen Menge Chlornatrium um die Heftigkeit der Explosion zu mäfsigen und sie bei der möglichst niedrigen Temperatur statthaben zu lassen. Meine Bemühungen waren erfolglos, bis ich darauf kam, die Zersetzung innerhalb einer tropfbaren Flüssigkeit vor sich gehen zu lassen, durch welche die Partikelchen der Substanz getrennt würden und eine Steigerung der Temperatur ausgeschlossen bliebe. Die Flüssigkeit, welche ich für diesen Versuch wählte, war die Mischung hoch siedender Kohlenwasserstoffe, welche man aus der Rangoon-Naphta erhält. Diese Mischung wurde durch Rectification über Natrium gereinigt; ihr Siedepunkt lag bei etwa 270°. Wenn die Graphitsäure in dieser Flüssigkeit erhitzt

wird, bildet sich viel Wasser, welches zwischen 100 und 200⁰ überdestillirt, und welches zuerst von schwacher und dann von lebhafter Gasentwickelung begleitet ist. Dieses Gas wurde bei einem Versuche aufgesammelt und untersucht; es bestand nur aus Kohlensäure. Aber Wasser und Kohlensäure sind nicht die alleinigen Producte dieser Reaction. Der Kohlenwasserstoff färbt sich tief roth, und wenn er nach dem Filtriren abdestillirt wird, so bleibt ein schwarzer kohliger Rückstand. Ich habe kein Mittel auffinden können, die hier in der Naphta gelöste Substanz von der letzteren zu trennen.

Bei den folgenden Versuchen wurde die Graphitsäure in der Naphta 3 bis 4 Stunden lang auf 250⁰ C. erhitzt, bis keine Gasentwickelung mehr bemerklich war. Die angewendete Graphitsäure wie auch der Rückstand von der Zersetzung derselben wurde gewogen. Der Rückstand wurde auf einem Filter gesammelt, mit Aether und mit Alkohol gewaschen, und bei 100⁰ getrocknet.

I.	1,024 Grm.	Graphitsäure	gaben	0,684	Rückstand.
II.	1,0854 „	„	„	0,7248	„
III.	2,1805 „	„	„	1,4607	„

D. h. 100 Theile Graphitsäure liefsen bei I. 66,78, bei II. 66,77 und bei III. 66,98 Rückstand.

Diese Substanzen gaben bei der Verbrennung im Sauerstoffstrom folgende Resultate (bei diesen und bei den folgenden Analysen wurde die rückständig bleibende Asche gewogen, und ihr Gewicht von dem der angewendeten Substanz abgezogen) :

1)	0,311 Grm.	Substanz	von I.	gaben	0,9147 CO_2	u.	0,0148	H_2O.
2)	0,4237 „	„	„ II.	„	1,2372 „	„	0,022	„
3)	0,3573 „	„	„ III.	„	1,0404 „	„	0,0178	„
4)	0,3391 „	„	„ „	„	0,9857 „	„	0,0185	„

Diese Resultate entsprechen der folgenden procentischen Zusammensetzung :

	1)	2)	3)	4)
Kohlenstoff	80,19	79,64	79,40	79,27
Wasserstoff	0,52	0,57	0,55	0,60
Sauerstoff	19,29	19,79	20,05	20,13
	100,00	100,00	100,00	100,00.

Bei sorgfältiger Untersuchung dieser Substanz unter dem Mikroscop konnten noch Spuren durchsichtiger Krystalle, die der ursprünglichen Substanz ähnlich aussahen, in ihr wahrgenommen werden. Um die Möglichkeit eines durch unvollständige Zersetzung der Substanz veranlafsten Irrthums auszuschliefsen, wurden noch folgende Versuche angestellt, bei welchen die Substanz in der Naphta 14 Stunden lang erhitzt wurde.

IV. 3,9185 Grm. Graphitsäure gaben 2,577 Rückstand.
V. 17,175 „ „ „ 1[illegible],2965 „

Bei dem Versuche IV. wurde die Temperatur auf 240⁰ gesteigert, bei dem Versuche V. auf 220⁰. Diese Bestimmungen ergeben für 100 Theile Graphitsäure in IV. 65,76, in V. 65,77 Rückstand.

1) 0,377 Grm. Substanz von IV. gaben 1,1126 CO_2 u. 0,0210 HO.
2) 0,4766 „ „ „ „ „ 1,4068 „ „ 0,0255 „
3) 0,3835 „ „ „ V. „ 1,1327 „ „ 0,022 „

Diese Analysen entsprechen der folgenden procentischen Zusammensetzung :

	1)	2)	3)
Kohlenstoff	80,48	80,50	80,56
Wasserstoff	0,62	0,59	0,63
Sauerstoff	18,90	18,91	18,81
	100,00	100,00	100,00.

In dieser Substanz konnten bei Betrachtung derselben unter dem Mikroscop keine Spuren des ursprünglichen Körpers mehr wahrgenommen werden. Das Erhitzen der Substanz während weiterer 10 Stunden hatte also zum Resultat gehabt, dafs sich der Procentgehalt an Kohlenstoff in dem

Rückstand um 0,5 bis 1 pC. vergröfserte. Augenscheinlich hält die Zersetzung nahezu bei diesem Punkte ein, und wenn wir, was wohl zulässig ist, aus drei Analysen der ersten Reihe und den drei Analysen der zweiten Reihe von Versuchen das Mittel nehmen, so erhalten wir folgende Zahlen für die procentische Zusammensetzung :

Kohlenstoff	80,13
Wasserstoff	0,58
Sauerstoff	19,29
	100,00.

Dieses entspricht der Formel $C_{22}H_2O_4$, nach welcher sich folgende Zahlen berechnen :

C_{22}	264	80,00
H_2	2	0,60
O_4	64	19,40
	330	100,00.

Es liegt aller Grund vor zu glauben, dafs, wenn auch die Zersetzung schwierig zu regeln ist, derselbe Körper bei der Einwirkung von Wärme auf die Graphitsäure ohne die Anwesenheit von Naphta entsteht. Der Rückstand von einem Versuche, wo Graphitsäure sorgfältig in einem Luftbade auf 280° erhitzt worden war bis kein weiterer Gewichtsverlust eintrat, ergab bei der Analyse 80,36 pC. Kohlenstoff und 0,71 pC. Wasserstoff. Bei anderen Versuchen wurden nahekommende Zahlen erhalten.

Wir haben nicht die nöthigen Data, uns über die Bildungsweise dieses Körpers mit Sicherheit auszusprechen. Die einfachste Annahme, welche mit den festgestellten Thatsachen in Uebereinstimmung ist, würde die sein, dafs 7 Aeq. Graphitsäure bei ihrer Zersetzung 3 Aeq. des neuen Körpers geben. Es wären 7 $C_{11}H_4O_5$ = 1512 und 3 $C_{22}H_2O_4$ = 990, und 1512 : 990 = 100 : 65,48; die gefundene Menge des Rückstandes ist aber = 65,48 pC.

Nach dieser Ansicht wäre es möglich, dafs dieser Rückstand durch die Elimination von Wasser, Kohlensäure und Kohlenoxyd aus der Graphitsäure entstünde, entsprechend der Gleichung :

$$7\ C_{11}H_4O_5 = 3\ C_{22}H_2O_4 + 6\ H_2O + 6\ CO_2 + 5\ CO.$$

Der geringe Kohlenstoff-Ueberschufs in der letzten Reihe von Analysen deutet auf die Gegenwart einer kohlenstoffreicheren Verbindung. Es wird aus den sofort zu beschreibenden Versuchen sich mit Sicherheit ergeben, dafs wir diese Substanz unter nur etwas verschiedenen Umständen zu erhitzen brauchen, um eine weitere Zersetzung zu bewirken. Gewisse Mengen von den zuletzt analysirten Substanzen wurden in einem Platinschiffchen in eine Glasröhre gebracht, durch die ein Strom von Stickgas geleitet und welche in einem Luftbade auf 250° erhitzt wurde. Die Substanz wurde vor und nach dem Versuche gewogen.

1) 0,9087 Grm. Substanz von IV. gaben 0,883 Grm. Rückstand
2) 0,9209 „ „ „ V. „ 0,8968 „ „

d. h. 100 Th. Substanz liefsen bei *1)* 97,16, bei *2)* 97,38 pC. Rückstand.

Hierbei giebt die Substanz Wasser aus, welches in einer, mit Schwefelsäure befeuchteten Bimsstein enthaltenden Röhre aufgesammelt und gewogen wurde. Es betrug bei dem ersten der eben erwähnten Versuche 2,26, bei dem zweiten 2,30 pC. Die dabei gebildete Menge war jedoch zu gering für genaue Bestimmungen, und die angeführten Zahlen sind ohne Zweifel zu hoch. Spuren eines Gases, vermuthlich von Kohlenoxydgas, gehen gleichfalls weg, etwas unter 1 pC betragend. Der in Rede stehende chemische Vorgang findet in ganz bestimmter Weise statt. Der Versuch wurde fortgesetzt so lange die Substanz noch an Gewicht abnahm; während der letzten zwei Stunden war der Gewichtsverlust nicht über 1 Milligrm.

Im Folgenden gebe ich die Resultate der Analysen der so erhaltenen Körper :

1) 0,367 Grm. Substanz von Versuch 1)	gaben	1,1051 CO_2	u.	0,0163 H_2O,
2) 0,3783 „ „ „ „ „	„	1,1366 „	„	0,0139 „
3) 0,3979 „ „ „ „ 2)	„	1,1938 „	„	0,0158 „
4) 0,3927 „ „ „ „ „	„	1,1724 „	„	0,0155 „

welche Zahlen folgender Procent-Zusammensetzung entsprechen :

	1)	2)	3)	4)
Kohlenstoff	82,12	81,95	81,80	81,41
Wasserstoff	0,49	0,41	0,44	0,43
Sauerstoff	17,39	17,64	17,76	18,16
	100,00	100,00	100,00	100,00.

Der von der vorhergehend beschriebenen Verbindung durch die Elimination von 1 At. Wasser aus 3 At. derselben sich ableitende Körper würde die Formel $C_{66}H_4O_{11}$ (es ist $3\ C_{22}H_2O_4 = C_{66}H_4O_{11} + H_2O$) haben, für welche sich die folgende procentische Zusammensetzung berechnet :

C_{66}	792	81,48
H_4	4	0,41
O_{11}	176	18,11
	972	100,00.

100 Theile jener Verbindung sollten hiernach einen 98,18 pC. betragenden Rückstand und 1,80 Wasser geben. Die Menge des bei den vorstehend beschriebenen Versuchen gebildeten Kohlenoxydgases ist so klein, dafs man dieses Gas kaum als ein wesentliches Product dieser Zersetzung betrachten kann ; und wenn wir diese Menge dem Gewichte des Rückstandes zurechnen, ergeben sich genau die von der Theorie geforderten Zahlen.

Bei noch stärkerem Erhitzen unterliegt die Substanz weiterer Veränderung unter Austreten von Kohlensäure und Kohlenoxyd. Aber auch bei mehrstündigem Erhitzen zum

Rothglühen in einem Strome von Stickgas ist die Zersetzung noch keine ganz vollständige, sofern der Rückstand noch erhebliche Mengen Wasserstoff und Sauerstoff enthält.

Buff und Wöhler haben in ihren Versuchen über neue Verbindungen des Siliciums (diese Annalen CIV, 94) eine bemerkenswerthe Reihe von Verbindungen entdeckt, welche sich von dem graphitartigen Silicium ableiten. Wird Chlorwasserstoffgas über diese Modification des Siliciums bei schwacher Glühhitze geleitet, so entsteht eine flüchtige Flüssigkeit, welche Silicium, Chlor und Wasserstoff enthält und welcher die Formel $Si_2H_2Cl_3$ beigelegt wurde. Bei dem Ueberleiten von Jodwasserstoffgas findet ein ähnlicher Vorgang statt und es bildet sich die entsprechende Verbindung $Si_2H_2J_3$. In Berührung mit Wasser zersetzen sich diese Verbindungen, unter Bildung einer aus Silicium, Wasserstoff und Sauerstoff bestehenden und nach der Formel $Si_4H_4O_5$ zusammengesetzten Substanz. Leider sind die Analysen dieser Körper weder so übereinstimmend noch so genau als es wünschenswerth wäre; die Formeln sind abgeleitet aus der Betrachtung einer Anzahl Zersetzungen, welche kaum der Annahme anderer Formeln Raum lassen. Die allgemeinen Eigenschaften der Substanz $Si_4H_4O_5$ stimmen sehr nahe mit denen der aus ihren Verbindungen durch eine Säure ausgeschiedenen Graphitsubstanz überein. Jene Verbindung wird beschrieben als ein weifser voluminöser Körper, der auf Wasser schwimmt, in welchem er ein wenig löslich ist; über 300^0 erhitzt zersetzt sie sich unter Erglühen und Wasserstoffentwickelung; das Verhältnifs der Wasserstoff- und der Sauerstoffäquivalente ist wie 4 : 5; sie entsteht nur aus graphitartigem Silicium, wie die Graphitsubstanz nur aus graphitartigem Kohlenstoff. Aus diesen Betrachtungen dürfen wir schliefsen, dafs diese Graphitverbindung dasselbe Glied in der Gruppe der Kohlenstoff enthaltenden Körper ist, wie

die Siliciumverbindung in der Gruppe der Silicium enthaltenden Körper. Suchen wir diese Analogie auch in der Formel der ersteren Verbindung auszudrücken, so kommen wir zu höchst merkwürdigen Resultaten.

Die ganze Menge Graphit, welche in dieser Verbindung mit 4 At. Wasserstoff und 5 At. Sauerstoff verbunden ist, beträgt (für H = 1) 132 Gewichtstheile. Nehmen wir an, dieses Gewicht entspreche, wie das correspondirende (84 Gewichtstheile) in der Siliciumverbindung, 4 Atomgewichten, so erhalten wir 33 als das Atomgewicht des Graphits. Drücken wir dieses durch Gr aus, so bekommen wir für die Formeln $C_{11}H_4O_5$, $C_{22}H_2O_4$ und $C_{66}H_4O_{11}$ die Formeln $Gr_4H_4O_5$, $Gr_8H_2O_4$ und $Gr_{24}H_4O_{11}$.

Es giebt eine Eigenschaft des Graphits, welche zur Controle dieser Betrachtungsweise dienen kann.

Nach dem Dulong-Petit'schen Gesetze, welches durch Regnault's genaue Untersuchungen bestätigt worden ist, sind die specifischen Wärmen der chemischen Elemente den Atomgewichten derselben umgekehrt proportional. Gelten die gewöhnlich angenommenen Atomgewichte, so zerfallen die Elemente in zwei Klassen, für deren eine das Product aus der spec. Wärme in das Atomgewicht nahezu = 3,3 und für deren andere dieses Product nahezu = 6,6 ist. Dieses Gesetz ist ein Ausdruck für den einzigen Zusammenhang, welcher zwischen einer allgemeineren physikalischen Eigenschaft und dem Atomgewicht nachgewiesen ist. Für dieses Gesetz giebt es jedoch Eine sonderbare Ausnahme, und diese betrifft die spec. Wärme des Kohlenstoffs in den verschiedenen Formen desselben. Im Folgenden sind die von Regnault für den Kohlenstoff bestimmten spec. Wärmen zusammengestellt :

	Spec. Wärme
Diamant	0,14687
Natürlicher Graphit	0,20187
Hochofengraphit	0,19702
Gaskohle	0,2036
Kohle aus Anthracit . . .	0,201
Holzkohle	0,2415
Thierkohle	0,26085.

Mag man das Atomgewicht des Kohlenstoffs = 6 oder = 12 annehmen, so fügt sich dieses Element nicht dem eben angeführten Gesetz; das Product aus der spec. Wärme des Graphits mit 6 ist = 1,2 und das mit 12 = 2,4. Nehmen wir hingegen das Atomgewicht des Graphits = 33, so ist das Product aus demselben und der spec. Wärme = 6,6, übereinstimmend mit jenem Gesetz, und eben so grofs wie die Producte aus den spec. Wärmen in die Atomgewichte bei den Elementen Phosphor, Antimon, Arsen, Wismuth und Jod.

Diese Modification des Kohlenstoffs sollte durch einen, sie als ein besonderes Element bezeichnenden Namen unterschieden werden. Ich schlage vor, sie als *Graphon* zu benennen.

In den durch Buff und Wöhler den Siliciumverbindungen beigelegten Formeln ist das Atomgewicht des Siliciums = 21 angenommen. Wird dasselbe = 28 gesetzt, so haben die hier hervorgehobenen Beziehungen nicht mehr statt; das Atomgewicht des Graphits müfste dann = 44 gesetzt werden und das Product aus demselben und der spec. Wärme würde = 8,8 sein. Wir sind auf diese Art befähigt, über das Atomgewicht des graphitartigen Siliciums zu entscheiden. Es ist sehr zu bedauern, dafs diejenigen Chemiker, welchen eine genügende Menge desselben zu Gebote steht, noch nicht seine spec. Wärme bestimmt haben. Es ist viel Grund vorhanden zu glauben, dafs das Silicium wie der Kohlenstoff in seinen verschiedenen Modificationen verschiedene

Atomgewichte hat. Die Dampfdichte des Siliciumchlorids spricht für Si = 28, und es ist bemerkenswerth, dafs das Atomgewicht 44, welches bei dem Kohlenstoff dem Atomgewicht des Siliciums = 28 entspricht, als das des Diamants genommen mit der spec. Wärme des letzteren ein mit dem erwähnten Gesetze übereinstimmendes Product ergiebt; 44 × 0,147 = 6,46. Auch die Beziehung ist merkwürdig, welche zwischen dem Atomgewicht des Graphons und den Atomgewichten des Bors, des Siliciums und des Zirkoniums besteht, sofern sich hier eben solche numerische Relationen, wie bei Atomgewichten analoger Elemente, wiederfinden :

Bor = 11; Silicium = 21; Graphon = 33; Zirkonium = 66.

Das Atomgewicht Si = 21 kann noch nicht als mit Sicherheit festgestellt betrachtet werden; die von Deville bei der Oxydation von graphitartigem Silicium erhaltenen Resultate deuten eine höhere Zahl an *).

Das Endresultat der hier dargelegten Betrachtungen ist die Schlüfsfolgerung, dafs Kohlenstoff in der Form von Graphit sich wie ein eigenthümliches Element verhält, und dafs der Graphit ein bestimmtes System von Verbindungen bildet, in welche er mit einem eigenthümlichen Atomgewicht, 33, eingeht. Analogie möchte zu einer ähnlichen Schlufsfolgerung bezüglich des Bors und des Siliciums führen. Wie weit diese Schlufsfolgerung auf die allotropischen Formen anderer Elemente auszudehnen ist, darüber können nur Experimentaluntersuchungen entscheiden.

---

*) Deville erhielt von 100 Th. Silicium 205,3 Th. Kieselsäure. Hiernach wäre das Atomgewicht des Siliciums = 22,7, der früheren Bestimmung von Berzelius (22,5) nahe kommend. Der Gegenstand erfordert weitere Untersuchung.

Untersuchungen über das Volumgesetz flüssiger chemischer Verbindungen;

von *Gustav Tschermak.*

III.*)

Nachdem in dem Früheren **) gezeigt worden, dafs die Abhängigkeit der relativen Volume von der chemischen Zusammensetzung sich durch einen einfachen Ausdruck darstellen lasse, und dafs zur Ermittelung jener Temperaturen, für welche das Gesetz in aller Schärfe gilt, Interpolationsformeln construirt werden können; soll in dem Folgenden angeführt werden, wie durch Benutzung dieser Sätze die mit α bezeichneten Constanten ermittelt und welche Werthe erhalten wurden.

Für das relative Volumen bei gewissen Temperaturen hat sich der Satz ergeben:

$$V = \frac{n}{m} c$$

worin . . . . . $n = a\alpha + b\alpha' + d\alpha'' + \ldots\ldots$ (19)

Wegen der mit α bezeichneten Werthe bemerke ich zuerst Folgendes: Ich habe diese Zahlen Atomzahlen der unzerlegten Radicale genannt. Um nun nicht mit der jetzt gebräuchlichen Bezeichnung zu collidiren, nach welcher, das Atom des Wasserstoffs H = 1 gesetzt, das des Sauerstoffs O = 16, das des Phosphors P = 31 u. s. w. ist, entschlofs ich mich, die eben angeführten Gröfsen „chemische Atomgröfsen oder chemische Atomgewichte" zu nennen, während

*) Auszug aus den Sitzungsberichten der k. Academie zu Wien, Bd. XXXIX.

**) Siehe diese Annalen CXII, 129 ff.

ich für α die Bezeichnung „Anzahl der physikalischen Atome in den unzerlegten Radicalen" gebrauche. In dem Folgenden wird die Zweckmäfsigkeit dieser Unterscheidung klar werden. Man würde hiernach, da, für Wasserstoff $\alpha_H = 1$ gesetzt, für Jod $\alpha_J = 7$ ist, sagen : die Anzahl der physikalischen Atome im Radical Wasserstoff (H = 1) verhält sich zur Anzahl der physikalischen Atome im Radical Jod (J = 127) wie 1 : 7 u. s. w. und es wird sonach n die Anzahl der physikalischen Atome in einem Molecul genannt werden müssen. Darnach ist z. B. für C_2H_5J, n = 16 u. s. w.

Um die Constanten α zu ermitteln, verfuhr ich so, dafs in der Rechnung immer nur eine solche Zahl unbekannt war. Diefs geschah durch Anschlufs an die Verbindungen der Gruppe $C_aH_bO_c$. Da nämlich für die letzteren die betreffenden Constanten bereits bekannt waren, brauchten die übrigen Verbindungen blofs derart gereihet zu werden, dafs immer ein ferneres unzerlegtes Radical in Rechnung kam. Indem nun auf das über die Temperaturen t_r Gesagte Rücksicht genommen wurde, gelang es, bei den Chlor- und Bromverbindungen annähernd richtige Werthe für $d = t_s - t_r$ zu erhalten, und hierauf nach (13) mit Benutzung des früher angegebenen Verfahrens aus dem spec. Gewicht den Werth n und hieraus nach (19) α für jene Radicale zu ermitteln. Bei den Verbindungen der anderen Radicale konnte nur der eine Satz benutzt werden, dafs t_r stets bei relativ niederen Temperaturen und oft beim Schmelzpunkt eintritt. So wurden nun Werthe erhalten, die je nach der Zahl und Genauigkeit der Beobachtungen u. s. w. verschiedene Grade der Wahrscheinlichkeit besitzen. Dieselben sind in dem Folgenden neben den chemischen Atomgröfsen in den natürlichen Reihen der letzteren angeführt. Durch römische Ziffern sind die Grade der Wahrscheinlichkeit angedeutet, so dafs die am

sichersten bekannten Werthe mit I, die minder sicheren durch II u. s. w. bezeichnet sind. Die oben angesetzten Striche geben wie gewöhnlich die Basicität der Radicale an.

$$\overset{\prime}{H} = 1; \; a = 1$$

A	$\overset{\prime}{Fl} = 19$	$a = 2$	IV.	$\overset{\prime\prime}{O} = 16$	$a = 2$	I.	$\overset{\prime\prime\prime}{N} = 14$	$a = 2$	II.
B	$Cl = 35{,}5$	$a = 4{,}5$	II.	$S = 32$	$a = 4$	II.	$P = 31$	$a = 4$	III.
C	$Br = 80$	$a = 5{,}5$	II.	$Se = 80$	$a = ?$		$As = 75$	$a = 4{,}5$	IV.
D	$J = 127$	$a = 7$	IV.	$Te = 128$	$a = ?$		$Sb = 120$	$a = 5$	III.
E							$Bi = 208$	$a = ?$	

A	$\overset{\prime\prime}{C} = 12$	$a = 2$	II.	$\overset{\prime}{B} = 11$	$a = 2$	IV.
B	$Si = 28{,}5$	$a = 4$	III.			
C						
D	$Sn = 118$	$a = 6$	III.			
E				$Au = 197$	$a = ?$	

Wenn man die Werthe von a mit Berücksichtigung ihrer Gewichte vergleicht, gelangt man sogleich zu dem Schlusse, dafs diese Werthe für dieselbe Horizontalreihe nahezu gleich seien, so dafs man als Mittelzahlen annehmen kann :

$a = 1$ für H
$a = 2$ „ Fl, O, N, C, B,
$a = 4$ „ Cl, S, P, Si,
$a = 5$ „ Br, Se, As,
$a = 6$ „ J, Te, Sb, Sn.

Dafs die Reihe C, Si, . . Sn eine natürliche sei, welche durch die chemischen Eigenschaften der Radicale bestimmt werde, habe ich in der Originalabhandlung näher besprochen. Ueberdiefs sollen bei einer anderen Gelegenheit die speciellen Beweise dafür angeführt werden. Die letzte Horizontalreihe E ist noch hypothetisch.

Man sieht aus der obigen Zusammenstellung, dafs die Gröfse a auch eine Function der chemischen Atomgröfse sei. Die speciellen Bemerkungen darüber mufs ich hier übergehen. In Bezug auf die Reihenfolge der chemischen Atomgröfsen,

der entsprechenden Basicitäten und der Werthe von α mag noch die folgende Parallele mit organischen Radicalen angeführt werden :

$$\ddot{C} \qquad \dddot{N} \qquad \ddot{O} \qquad \dot{Fl}$$
$$(C_2H_4) \qquad (C_2H_5) \qquad (C_2H_6) \qquad (C_2H_7).$$

Für die übrigen unzerlegten Badicale, welche oben nicht aufgeführt wurden, sind fast gar keine Beobachtungen des spec. Gewichts flüssiger Verbindungen bekannt, daher für diese die Werthe von α zur Zeit noch nicht ermittelt werden können.

Durch Benutzung des Obigen lassen sich bereits die Werthe der mittleren physikalischen Atomgewichte $\frac{m}{n}$ für mehrere Radicale annähernd berechnen. Ich führe blofs die nachstehenden Beispiele an :

für O . .	$\frac{m}{n}$ = 8		für Cl . .	$\frac{m}{n}$ = 7,7
„ S . .	„ „ 8		„ CN . .	„ „ 6,5
„ Se . .	„ „ 16		„ NO_2 .	„ „ 7,6
„ Te . .	„ „ 20		„ Br . .	„ „ 14,5
für N . .	„ „ 7		für NH_3 .	„ „ 3,4
„ P . .	„ „ 7,7		„ CH_2 .	„ „ 3,5
„ As . .	„ „ 15			
„ Sb . .	„ „ 20		für CO .	„ „ 7
			„ SO_2 .	„ „ 8
			„ NH_2 .	„ „ 4.

Aus diesen Zahlen läfst sich mit Wahrscheinlichkeit schliefsen : *dafs die mittleren physikalischen Atomgewichte jener Radicale, welche einander, ohne den Character der Verbindung zu ändern, ersetzen können, entweder gleich seien, oder in einfachen Verhältnissen stehen.* Wenn sich dieser Satz in seinem ganzem Umfange bestätigt, so wird er jedenfalls für die Theorie sehr wichtig werden.

Die bisher bekannten Werthe von α können auch dazu dienen, das spec. Gewicht vieler flüssiger Verbindungen annähernd zu berechnen, nachdem man sich für die betreffende Reihe eine Interpolationsformel für t_r gebildet hat. Beispiele dafür wurden bereits oben angeführt. Hierauf näher einzugehen halte ich indefs nicht für nothwendig, da diese Vorausberechnungen noch nicht einmal eine practische Bedeutung haben.

IV.

Der Leser wird bereits erwartet haben, dafs ich auf die von anderen Forschern, namentlich aber von H. Kopp in der besprochenen Richtung erhaltenen Resultate eingehe. Diefs soll in den folgenden Zeilen geschehen, wo ich die von Kopp bis jetzt festgehaltenen Ergebnisse mit dem Vorerwähnten vergleiche. Im Uebrigen kann ich auf die von dem Letzteren entwickelte, in diesen Annalen Bd. XCVI enthaltene Geschichte jener Bestrebungen verweisen.

Kopp hat bei seinen Untersuchungen über die Beziehung zwischen Volum und chemischer Zusammensetzung stets das sog. spec. Volum, den Quotienten $\frac{m}{s}$ in Betracht gezogen. Dieser Quotient wurde nun für die verschiedenen Verbindungen für gewisse Temperaturen berechnet, die erhaltenen Resultate wurden zusammengestellt und verglichen. Bezüglich der Temperaturen, bei denen die Volumina zu vergleichen seien, war angenommen worden, dafs bei den Temperaturen gleicher Spannkräfte der Dämpfe die Volume der entsprechenden Flüssigkeiten verglichen werden müfsten, wofern die Beziehung zwischen Volum und chemischer Zusammensetzung hervortreten solle. Die durch Vergleichung der Quotienten $\frac{m}{s}$ beim Siedepunkte erhaltenen Resultate

sind bekannt, doch mufs ich sie nochmals in Kürze anführen. Dieselben lauten :

1. Gleicher Zusammensetzungsdifferenz entspricht eine gleiche Differenz der spec. Volume.

2. Isomere Verbindungen besitzen gleiches spec. Volum.

3. Aequivalente Mengen von Kohlenstoff, Sauerstoff, Wasserstoff ersetzen sich ohne erhebliche Aenderung der spec. Volume (diese drei Punkte gelten nur immer für Verbindungen desselben Typus genau).

4. Das spec. Volum einer Verbindung läfst sich als eine Summe der spec. Volume der enthaltenen Radicale darstellen.

5. Die spec. Volume der unzerlegten Radicale sind nahezu ganzzahlige Multipla einer Constanten.

Man sieht sogleich einen Hauptunterschied zwischen Kopp's und meinem Verfahren bei der Annahme der Vergleichstemperaturen. Ich habe mich gleich anfangs gegen Kopp's Annahme erklärt. Damit diefs jedoch nicht als blofse Meinungsverschiedenheit aufgefafst werde, bin ich genöthigt, dieselbe durch Thatsachen zu widerlegen.

Bezeichnet man mit V und v die relativen Volume zweier flüssiger Verbindungen, mit V_n und v_n dieselben bei Temperaturen gleicher Spannkräfte der Dämpfe, letztere Temperaturen mit t_n und t'_n, so hat man :

$$V_n = \varphi(p)\,\psi(p,\ t_n,\ b) \text{ und } v_n = \varphi(p')\,\psi(p',\ t'_n,\ b).$$

Da nun $\frac{\varphi(p)}{\varphi(p')} = k$, also eine Constante ist, da ferner nach jener Annahme $\psi(p,\ t_n,\ b) = \psi(p',\ t'_n,\ b) = C_n$ wäre, so müfste demzufolge

$$\frac{V_1}{v_1} = \frac{V_2}{v_2} = \frac{V_3}{v_3} = \ldots\ldots = k$$

sein. Setzt man nun $V_1 = 1$ und $v_1 = 1$, so müfste dann $V_2 = v_2$, $V_3 = v_3$ u. s. w. werden. Dafs dieses indefs

nicht der Fall sei, zeigen zur Genüge die folgenden Zahlen, welche den Beobachtungen Regnault's, Kopp's und Pierre's entnommen sind. (Mit e ist die Spannkraft der Dämpfe bezeichnet.)

Alkohol	$e = 760^{mm}$	bei 78°	$e = 44^{mm}$	bei 20°	$e = 4{,}6^{mm}$	bei − 15°.
Wasser	$e = 760$ „	„ 100°	$e = 44$ „	„ 35°,9	$e = 4{,}6$ „	„ 0°.
Alkohol	$V_1 = 1$	bei 78°	$V_2 = 0{,}933$	bei 20°	$V_3 = 0{,}899$	bei − 15°.
Wasser	$v_1 = 1$	„ 100°	$v_2 = 0{,}964$	„ 35°,9	$v_3 = 0{,}959$	„ 0°.
Schwefelkohlenstoff	$e = 760^{mm}$	bei 47°	$e = 199{,}3^{mm}$	b. 10°	$e = 79^{mm}$	bei — 10°.
Wasser	$e = 760$ „	„ 100°	$e = 199{,}3$	„ 66°,4	$e = 79$ „	„ 47°.
Schwefelkohlenstoff	$V_1 = 1$	bei 47°	$V_2 = 0{,}959$	bei 10°	$V_3 = 0{,}934$	bei — 10°.
Wasser	$v_1 = 1$	„ 100°	$v_2 = 0{,}978$	„ 66°,4	$v_3 = 0{,}969$	„ 47°.

Ich habe die Temperaturen der Schmelzpunkte als Vergleichstemperaturen angenommen. Diefs hat sich annähernd richtig erwiesen.

Die von Kopp erhaltenen, oben angeführten Resultate stimmen natürlicher Weise mit dem von mir erhaltenen Ausdrucke als specielle Fälle desselben vollkommen überein. Diefs deutlicher zu machen braucht der letztere blofs in die Form:

$$\frac{m}{s} = nc_s = (a\alpha + b\alpha' + d\alpha'' + \ldots.)\, c_s \qquad (20)$$

gebracht zu werden. Bezüglich des Punktes 3 ist blofs zu erinnern, dafs $\alpha_C = \alpha_O = 2\alpha_H = 2$ gefunden wurde. Der Punkt 5 wird weiter unten besprochen. Ueber die specielle Auffassung bemerke ich folgendes:

Da Kopp von der oben widerlegten Ansicht, nach welcher die Gröfse cs beim Siedepunkte für alle flüssigen Verbindungen gleich und constant sein sollte, nicht abging, so mufste er die zwischen Rechnung und Beobachtung auftretenden Differenzen auf andere Weise erklären. Er nahm daher das spec. Volum der unzerlegten Radicale als variabel an, und diefs ist der zweite Hauptunterschied zwischen

Kopp's Auffassung und der meinigen. Kopp nahm an, die unzerlegten Radicale besäfsen verschiedenes spec. Volum, je nachdem sie sich innerhalb „des Radicales" befänden und modificirte hiernach die entsprechenden Zahlen, worauf er eine bessere Uebereinstimmung zwischen Rechnung und Beobachtung erhielt.

Das spec. Volum eines unzerlegten Radicales ist, wie man aus der obigen Formel (20) ersieht, nichts anderes als das Product $\alpha c \varepsilon$. Die Ursache der eben genannten Annahme ist sonach nur die Variabilität ε_s.

Da jedoch ε_s, wie oben gezeigt wurde, keine geradlinige Function von m ist, so konnte Kopp auch trotz dieser Hypothese die Rechnung mit den Beobachtungsresultaten nicht in völlige Uebereinstimmung bringen. Was endlich die Auffassung von „Radical" anlangt, habe ich mich bereits im Anfange allgemein ausgesprochen. — Kopp verglich ferner die Quotienten $\frac{m}{ns} = c\varepsilon_s$ und erhielt anstatt einer Constanten viele verschiedene Werthe innerhalb der Grenzen 4,7 und 6,2. Diese mangelhafte Uebereinstimmung hinderte ihn namentlich an der Darstellung des einfachen Zusammenhanges zwischen Volum und chemischer Zusammensetzung; doch war es auch hier nur die obige Annahme der Vergleichstemperaturen, welche seine Bemühungen vereitelte.

Was den letztangeführten Satz der Kopp'schen Resultate betrifft, ist wiederum zu bemerken, dafs das spec. Volum eines unzerlegten Radicales durch das Product $\alpha c \varepsilon$ dargestellt wird. Kopp verglich nun diese Werthe und fand, dafs sie nahezu ganzzahlige Multipla einer Constanten (5,5) seien, die sich am häufigsten für $c\varepsilon_s$ berechnete. Diese (ganzzahligen) Coëfficienten sind demnach nichts anderes als die von mir mit α bezeichneten Gröfsen. Nachstehend sind die Resultate Kopp's mit den meinigen verglichen. Die mit * bezeichneten

Werthe nahm Kopp für variabel an. Man sieht häufig Uebereinstimmung der Zahlen :

	Kp.	T.		Kp.	T.		Kp.	T.		Kp.	T.
a_H =	1	1	a_O =	2*	2	a_P =	5	4	a_C =	2	2
a_{Cl} =	4	4,5	a_S =	4*	4	a_{As} =	5	5	a_{Si} =	6	4
a_{Br} =	5	5,5	a_N =	?*	2	a_{Sb} =	6	6	a_{Sn} =	7	6
a_J =	7	7									

Wie man aus dem Ganzen ersieht, waren es stets die Folgen der oben widerlegten Annahme, die in verschiedenen Gestalten auftretend die Auffassung der Abhängigkeit des Volumens von der Zusammensetzung hinderten. Kopp selbst hat die Erwartung ausgesprochen, dafs eine Vereinfachung seiner Betrachtungsweise gelingen werde. — Möge der verehrte Forscher in meiner Arbeit eine solche Vereinfachung erkennen!

V.

Zum Schlusse führe ich das Hauptresultat meiner eben besprochenen Arbeit in der Weise an, dafs es bequem in die gewöhnliche Sprache übersetzt werden könne. Zugleich füge ich des Vergleiches wegen bei, was wir über das Volumgesetz der Gase wissen. Bezeichnet V das Volum eines Körpers (einer chemischen Verbindung) im gasförmigen Zustande, v dessen Volum im flüssigen Zustande, M die Masse dieses Körpers, S die Anzahl der Molecule, N die Anzahl der physikalischen Atome in demselben, und wie früher : m die Masse eines Molecules, n die Anzahl der physikalischen Atome in demselben, so hat man :

$$M = Sm \text{ und } N = Sn.$$

Nun ist bekanntlich, wenn allgemein die Dichte auf die des Wasserstoffgases (für welches d = 2) bezogen wird :

$$\frac{M}{V} = m, \quad \text{wonach } V : V' = S : S' \qquad (21)$$

d. i. : „*Gleiche Volume gasförmiger Körper enthalten eine gleiche Anzahl Molecule.*“ Für den flüssigen Zustand gilt der Ausdruck :

$$\frac{M}{v} = \frac{m}{n} C, \quad \text{wo } C = 4970\,^{*});$$

hieraus folgt :

$$v : v' = N : N' \qquad (22)$$

d. i. : „*Gleiche Volume flüssiger Körper enthalten eine gleiche Anzahl physikalischer Atome.*“ Vergleicht man das Volum desselben Körpers im gasförmigen und flüssigen Zustande, so ergiebt sich :

$$V : v = C : n \qquad (23)$$

d. i. : „*Jeder Körper nimmt im gasförmigen Zustande einen* $\frac{4970}{n}$ *mal gröſseren Raum ein als im flüssigen Zustande.*“

Diese Sätze gelten natürlich in aller Strenge nur für gewisse Temperaturen, deren theoretische Bestimmung ferneren Forschungen überlassen bleibt. Daſs ich N als Anzahl der physikalischen Atome auffasse, wird, wie ich hoffe, dadurch gerechtfertigt erscheinen, daſs diese Bezeichnung dem Volumgesetze einen einfachen Ausdruck verleiht und zu Ideen anregt, welche vielleicht nicht ganz unfruchtbar bleiben werden.

---

*) C bezeichnet das Verhältniſs der Dichte des Wasserstoffgases unter normalen Umständen zu der des Wassers bei 0° C., dividirt durch 4,5. Regnault's Beobachtungen ergeben den obigen Werth.

Ueber das Acroleïn;

von *Hans Hübner* und *Anton Geuther.*

I. *Darstellung.* — Die Bereitung des Acroleïns, welche diese Annalen CXII, 2 angegeben wurde, bringt das Unangenehme mit sich, dafs die Gefäfse, worin die Destillation des Glycerins mit dem sauren schwefelsauren Kali ausgeführt wird, nach Beendigung der Operation nicht mehr brauchbar sind, indem durch den zugesetzten Sand der ganze Inhalt in eine steinharte Masse verwandelt wird, welche weder Wasser noch Säuren zu erweichen im Stande sind. Aufserdem erlaubt jenes Verfahren nur die Anwendung geringer Mengen Glycerins und liefert verhältnifsmäfsig wenig Acroleïn. Die Erfahrung hat uns gelehrt, dafs man auch den Zusatz von Sand völlig weglassen und trotzdem in einem gewöhnlichen grofsen Kolben von 6 bis 8 Zoll Durchmesser bis 200 Grm. des käuflichen syrupdicken Glycerins auf einmal zur Darstellung von Acroleïn verwenden kann. Man nimmt, wie schon in der früheren Abhandlung angegeben wurde, auf 1 Theil Glycerin 2 Theile saures schwefelsaures Kali, und verfährt zur Darstellung des reinen Acroleïns ganz wie dort ausführlich mitgetheilt wurde. Die Ausbeute an wasserfreiem Acroleïn beträgt gewöhnlich 25 bis 28 pC.

Was den Verlauf der Destillation anlangt, so läfst sich derselbe in zwei verschiedene Stadien zerlegen. Während des ersten Stadiums, welches mit der Auflösung des sauren schwefelsauren Kali's im Glycerin beginnt, destillirt fast nur Wasser mit sehr wenig Acroleïn über. Mit zunehmender Concentration tritt vermehrtes Schäumen der Flüssigkeit ein, durch die entweichenden Wasserdämpfe verursacht; dasselbe erreicht jedoch ein Maximum, nach dessen Eintritt die

Flüssigkeit bei gleichbleibendem Feuer zu sinken beginnt und zuletzt wieder zum ruhigen Kochen gelangt. Damit beginnt das zweite Stadium; es geht nur noch wenig Wasser, aber viel Acroleïn über, welches letztere sich so vermehrt, dafs es als ein von ersterem getrennter, zusammenhängender Strom durch das Kühlrohr fliefst; zugleich bräunt sich die Masse etwas. Bei verstärktem Feuer tritt ein abermaliges aber geringeres Schäumen der Flüssigkeit ein, jetzt durch die entweichenden Acroleïndämpfe bedingt. Mit dem Festwerden der Masse ist die Operation beendet.

Die Erklärung dieses Verhaltens findet sich wohl am natürlichsten in der Annahme, dafs zuerst glycerin-schwefelsaures Kali unter Abgabe von Wasser gebildet wird, welch letzteres mit dem sonst noch Vorhandenen überdestillirt, während später durch die fortgesetzte Einwirkung der Wärme das glycerin-schwefelsaure Kali seinerseits unter Acroleïnbildung zerstört wird.

II. *Siedepunkt.* — Redtenbacher*) hat den Siedepunkt des Acroleïns zu ungefähr 52° angegeben; wir fanden ihn 52°,4 C.

III. *Acroleïn und Phosphorsuperchlorid.* — Läfst man zu 3 Theilen in einer geräumigen Retorte befindlichen Phosphorsuperchlorids nach und nach in kleinen Portionen 1 Theil wasserfreies Acroleïn durch ein bis auf den Boden der Retorte reichendes Eingufsrohr fliefsen, so tritt heftige Reaction und starke Wärmeentwickelung ein, wefshalb für gute Abkühlung der Retorte Sorge getragen werden mufs. Um die Einwirkung zu mäfsigen kann man auch vorerst das Phosphorsuperchlorid mit einer Schichte Phosphoroxychlorids bedecken und dann das Acroleïn zufliefsen lassen.

*) Diese Annalen XLVII, 121.

Das Product der Einwirkung, bei welcher kein Chlorwasserstoffgas auftritt, ist eine Flüssigkeit, hauptsächlich aus Phosphoroxychlorid und einer nach der Formel : $C^6H^4Cl^2$ zusammengesetzten ölförmigen Verbindung bestehend. Aufserdem tritt noch ein anderer ölförmiger Körper in wechselnder Menge auf, welcher als Nebenproduct zu betrachten ist und auf den wir weiter unten zurückkommen werden.

Um die Verbindung $C^6H^4Cl^2$, welche wir vorläufig mit dem Namen *Acroleïnchlorid* bezeichnen wollen, aus der gewonnenen Flüssigkeit darzustellen, kann man auf zweierlei Weise verfahren. Man setzt entweder das gesammte Product allmälig zu viel Wasser und schüttelt es wiederholt damit und tüchtig durch (zur Wegnahme des Phosphoroxychlorids), oder man destillirt erst den unter 110° C. übergehenden Theil davon ab und unterwirft dann beide Theile, Destillat sowohl als die in der Retorte zurückgebliebene Flüssigkeit, gesondert der nämlichen Behandlung mit Wasser. Letztere liefert dabei die als Nebenproduct anzusehende Verbindung. Da dieselbe beim Waschen mit Wasser die unangenehme Eigenschaft besitzt, schaumig und defshalb durch Chlorcalcium schwer entwässert zu werden, so ist die zweite Art der Behandlung der ersteren, wobei diese ebenbemerkte unangenehme Eigenschaft sich mehr oder minder auf das ganze Product überträgt, vorzuziehen. Das durch Waschen mit Wasser vom Phosphoroxychlorid völlig befreite Oel wird nun über Chlorcalcium entwässert und abermals destillirt. Die bei 90° C. übergehende Flüssigkeit enthält die betreffende Verbindung.

Das Acroleïnchlorid ist eine farblose, bei 84°,4 (corrigirt) siedende, in Wasser ölig untersinkende und darin fast unlösliche Flüssigkeit von einem ätherisch süfslichen, dem Chloroform völlig ähnlichen Geruch und Geschmack. Ihr spec. Gewicht ist 1,170 bei 24°,5 C. Mit wässerigem Am-

moniak in zugeschmolzenen Röhren auf 100° erhitzt bildet sich Salmiak und Acroleïn-Ammoniak, weingeistiges Ammoniak wirkt ebenso; bei Anwendung fast absoluten Alkohols scheinen auch basische Producte sich zu bilden. Natrium wird selbst von kochendem Acroleïnchlorid kaum angegriffen. Bei der Behandlung mit Chlor erwärmt sich dasselbe und verwandelt sich theilweise in Krystalle (vielleicht C^4Cl^6); starke Salpetersäure oxydirt es langsam unter Entwickelung rother Dämpfe. Erwärmt man Acroleïnchlorid mit einer wässerigen Lösung salpetersauren Silberoxyds, so scheidet sich Chlorsilber ab. Mit doppelt-schwefligsaurem Natron geht es keine Verbindung ein.

Die Analyse ergab folgende Resultate :

I. 0,330 Grm. Substanz lieferten 0,1188 Grm. Wasser und 0,389 Grm. Kohlensäure, was 0,0132 Grm. = 4,0 pC. Wasserstoff und 0,106 Grm. = 32,4 pC. Kohlenstoff entspricht.

II. 0,2304 Grm. Substanz lieferten 0,5954 Grm. Chlorsilber, entsprechend 0,1473 Grm. = 63,9 pC. Chlor.

Daraus leitet sich die Formel : $C^6H^4Cl^2$ ab :

	berechnet	gefunden
C^6	32,5	32,4
H^4	3,6	4,0
Cl^2	63,9	63,9
	100,0.	

In Hinblick auf die Untersuchungen Beilstein's *), wonach das Aldehydchlorid ($C^4H^4Cl^2$) identisch ist mit dem einfach-gechlorten Chloräthyl, mufs vermuthet werden, dafs das Acroleïnchlorid identisch ist mit dem einfach-gechlorten Chlorallyl.

---

*) Diese Annalen CXIII, 110.

Letzteres ist aber möglicherweise mit der Verbindung identisch, welche man aus einfach-gechlortem Propylenchlorür $C^6H^5Gl^3$ durch Behandlung mit weingeistiger Kalilauge darstellen kann, wenn man voraussetzen darf, dafs es gleich ist, ob man Propylenchlorür mit weingeistiger Kalilauge behandelt, also Allylchlorür darstellt und darin 1 Atom Wasserstoff durch Chlor ersetzt, oder ob man Propylenchlorür mit Chlor behandelt und dem entstandenen einfach-gechlorten Product $C^6H^5Gl^3$ durch Kali Salzsäure entzieht. Eine auf die letztere Art entstandene Verbindung $C^6H^4Gl^2$ führt Cahours*) an, jedoch ohne Siedepunktsangabe. Die entsprechende Bromverbindung $C^6H^4Br^2$ besitzt nach ihm den Siedepunkt von 120° C., welche Zahl um 32° verringert, als die häufig zwischen entsprechenden Chlor- und Bromverbindungen auftretende Differenz, einen Siedepunkt für die Chlorverbindung von 88° C., also fast den nämlichen vom Acroleïnchlorid ergeben würde.

Acroleïnchlorid und Kali. — Wird Acroleïnchlorid mit überschüssigem weingeistigem Kali in eine Glasröhre eingeschlossen und 24 Stunden im Wasserbade erhitzt, so scheidet sich Chlorkalium ab und man bemerkt beim Oeffnen der Röhre einen starken lauchartigen Geruch, der mit dem Geruch des Acroleïnchlorids gar nicht zu verwechseln ist. Da das entstandene Product möglicherweise die Verbindung C^6H^3Cl sein konnte und für dieses, der Verbindung C^4H^3Cl entsprechend, ein sehr niedriger Siedepunkt zu erwarten war, so wurde die Röhre zuerst mit einem leeren Gefäfs verbunden, das sich in Wasser von 60° befand, sodann mit einem langen U-förmigen Chlorcalciumrohr, welches mit Wasser von 30° umgeben war. Die aus dem Chlorcalciumrohr austretenden Dämpfe wurden in ein mit Kochsalz

*) Compt. rend. XXXI, 291; auch Journ. f. pract. Chem. XLI, 249.

und Eis gekühltes Gefäfs geleitet. Nach dem Erhitzen des ursprünglichen Rohrs im Wasserbade wurde auf diese Weise in dem gekühlten Gefäfs wenig einer leichtflüchtigen Flüssigkeit verdichtet. Sie wurde in einem kleinen Destillationsapparat rectificirt und der zuerst übergehende Theil für sich aufgefangen. Die Menge desselben war so gering, dafs sie nur zu einer Chlorbestimmung ausreichte.

Die 0,154 Grm. Substanz gaben 0,292 Grm. Chlorsilber, entsprechend 0,072 Grm. = 46,8 pC. Chlor. Die Formel C^6H^3Cl verlangt 47,6 pC. Chlor. Demnach scheint wirklich diese letztere Verbindung in geringer Menge hierbei entstanden zu sein.

Die im Chlorcalciumrohr zurückgebliebene Flüssigkeit wurde nun daraus abdestillirt, sodann mit der im ersten Gefäfs vorhandenen, viel Weingeist enthaltenden Flüssigkeit vermischt, zur Entfernung des Letzteren mit Wasser wiederholt gewaschen und das ölförmige Product mit Chlorcalcium entwässert, destillirt und analysirt.

0,2948 Grm. Substanz gaben 0,2010 Grm. Wasser und 0,5362 Grm. Kohlensäure, was 0,02233 Grm. = 7,5 pC. Wasserstoff und 0,14623 Grm. = 49,6 pC. Kohlenstoff entspricht.

0,195 Grm. Substanz lieferten 0,2331 Grm. Chlorsilber, was 0,0576 Grm. = 29,5 pC. Chlor entspricht. Diese Werthe stimmen ziemlich mit denen überein, welche die Analyse einer Flüssigkeit ergab, die bei der Einwirkung von Natriumalkoholat auf Acroleïnchlorid erhalten worden war.

Bei der Einwirkung von Natriumalkoholat auf Acroleïnchlorid wurde an die Entstehung *acetal*artiger Verbindungen gedacht, ähnlich der Bildung des wirklichen Acetals aus Aldehydbromid (Aethylidenbromür nach Wurtz *)) und Na-

*) Diese Annalen CVIII, 223.

triumalkoholat, so wie derjenigen acetalartigen Verbindung, welche aus Benzaldehydchlorid (Chlorbenzol) und Natriumalkoholat entsteht und von C. Wicke *) als Aethylbenzoläther beschrieben worden ist.

Acroleïnchlorid wurde mit so viel Natriumalkoholat zusammengebracht, dafs alles Chlor durch Natrium hätte weggenommen werden können, das Gemisch hierauf in einem Kölbchen, das mit einem Kühlrohr zum Condensiren und Zurückfliefsen des verdampfenden Acroleïns verbunden war, während 2 bis 3 Stunden gekocht. Nach dieser Zeit schien sich die Chlornatriumausscheidung nicht weiter zu vermehren; es wurde nun Wasser zum Inhalt des Kölbchens gefügt, wodurch sich die Flüssigkeit in zwei Schichten theilte. Die untere wässerige wurde rasch abgezogen und die übrigbleibende, welche den schon oben erwähnten eigenthümlichen laucharligen Geruch besafs, wiederholt mit Wasser gewaschen, entwässert und destillirt. Der Siedepunkt stieg von 90° bis 120°. Das zwischen 110° und 120° übergehende Destillat wurde zur Analyse verwandt.

0,2252 Grm. Substanz lieferten 0,1603 Grm. Wasser und 0,4043 Grm. Kohlensäure, was 0,0178 Grm. = 7,9 pC. Wasserstoff und 0,11026 Grm. = 49,0 pC. Kohlenstoff entspricht.

0,210 Grm. Substanz lieferten 0,2106 Grm. Chlorsilber, was 0,0521 Grm. = 24,8 pC. Chlor entspricht.

Aus Acroleïnchlorid erhalten mit :

weingeistiger Kalilauge		Natriumalkoholat	
C	49,6	C	49,0
H	7,5	H	7,9
Cl	29,5	Cl	24,8.

Da das Chlor dieser analysirten Producte wahrscheinlich von unzersetztem Acroleïnchlorid herrührte, welches trotz

*) Diese Annalen CII, 363.

noch vorhandenen Natriumalkoholats unzersetzt geblieben war, so wurde das bei der Einwirkung des letzteren erhaltene Product abermals mit Natriumalkoholat im Ueberschufs behandelt und zwar im verschlossenen Gefäfs bei 100°. Es fand noch reichliche Kochsalzausscheidung statt; nach dem Oeffnen war starker laucharliger Geruch vorhanden, Wasser indefs schied auffallenderweise keine Oelschicht ab. Auch nachdem die wässerige Flüssigkeit zum Theil destillirt und zum Destillat abermals Wasser gefügt worden war, wurden nur wenige Oeltröpfchen sichtbar, deren Menge auch noch unbedeutend blieb, als abermals ein Theil des vorigen mit Wasser versetzten Destillats von Neuem destillirt und das Uebergegangene mit Chlornatrium gesättigt wurde. Das Oel brennt lebhaft an der Luft mit grün gesäumter Flamme.

Was die oben bei der Darstellung des Acroleïnchlorids erwähnte, als Nebenproduct auftretende dicköligе Verbindung betrifft, so kann von derselben jetzt nur so viel gesagt werden, dafs sie in der Wärme unter Bräunen und Entwickelung von Chlorwasserstoff sehr leicht zersetzbar ist, sowohl für sich, als bei Gegenwart von Wasser, welch letzteres man daher nicht bei 100° davon abdestilliren kann. Löst man die aus dem Rückstand in der Retorte nach der Destillation bis 110° gewonnene, nach dem Waschen mit Wasser schaumig gewordene Masse in starkem Alkohol und dunstet diesen bei ganz gelinder Wärme ab, so bleibt das Wasser als zusammenhängende Schicht über dem Oel und kann nun durch Trocknen über Schwefelsäure leicht entfernt werden.

0,4156 Grm. der so vorbereiteten, etwas bräunlich aussehenden Substanz lieferten 0,1253 Grm. Wasser und 0,4570 Grm. Kohlensäure, was 0,0139 Grm. = 3,34 pC. Wasserstoff und 0,1246 Grm. = 30,0 pC. Kohlenstoff entspricht.

0,2725 Grm. lieferten 0,6767 Grm. Chlorsilber, was 0,1674 Grm. = 61,5 pC. Chlor entspricht.

Diese Zahlen lassen wohl daran denken, dafs diese Verbindung eine dem Acroleïnchlorid isomere Verbindung darstellt, hervorgegangen aus der Wechselwirkung einer isomeren Modification des Acroleïns und des Phosphorsuperchlorids *).

	berechnet	gefunden
C^6	32,5	30,0
H^4	3,6	3,3
Cl^2	63,9	61,5
	100,0.	

Weitere Untersuchungen, mit denen der Eine von uns beschäftigt ist, werden diesen Punkt aufklären.

IV. *Acroleïn und Ammoniak.* — Das Acroleïn geht mit dem Ammoniak eine Verbindung ein, welche schon von Redtenbacher **) beobachtet wurde, und welche sich überall da erzeugt, wo beide Körper zusammenkommen. Giefst man wasserfreies Acroleïn zu mit Ammoniakgas gesättigtem absolutem Alkohol, so erfolgt die Vereinigung unter starker Wärmeentwickelung. Aus der erhaltenen Lösung fällt Aether die Verbindung. Am Besten verfährt man zur Darstellung dieses Körpers, den wir mit dem Namen *Acroleïn-Ammoniak* bezeichnen, indem man das Acroleïn in höchstens dem gleichen Volumen absoluten Alkohols oder Aether löst, diese Lösung abkühlt und allmälig mit Ammoniakgas gesättigten Alkohol hinzufügt. Auf Zusatz von Aether wird er abgeschieden. Je mehr die zugefügte Menge Alkohols beträgt, desto mehr ist Aether zur Fällung nöthig. Aus der

*) Die Versuche wurden im Spätsommer angestellt und obgleich das Acroleïn unmittelbar nach seiner Bereitung der Einwirkung des Phosphorsuperchlorids ausgesetzt wurde, so genügte doch schon die Operationszeit, um es ziemlich milchig zu trüben (Bildung von Disacryl).

*) Diese Annalen XLVII, 122.

Mutterlauge kann man auch durch Verdunstenlassen derselben in mäfsiger Wärme noch mehr Substanz erhalten, dieselbe erscheint dann aber als eine bräunliche harzartige Masse.

Durch Aether abgeschieden stellt das Acroleïn-Ammoniak eine weifse oder gelbliche, vollkommen amorphe, dem geronnenen Eiweifs im Ansehen ähnliche Masse dar, welche über Schwefelsäure getrocknet braunroth durchscheinend und sehr hart wird. Das Pulver ist gelb. Die nämliche Veränderung bewirkt die Wärme, allein schon bei 100° beginnt eine allmälige Zersetzung, indem flüchtige basische Producte entstehen, deren Menge mit der Temperatur zunimmt. Frisch gefällt löst sich das Acroleïn-Ammoniak in kaltem Wasser und warmem Weingeist allmälig auf; weniger löslich ist es in heifsem Wasser. Getrocknetes Acroleïn-Ammoniak besitzt diese Eigenschaften in viel geringerem Grade. Sehr leicht löst sich das Acroleïn-Ammoniak in Säuren, aus welcher Lösung es durch die Alkalien und kohlensauren Alkalien wieder gefällt wird. Das so gefällte Acroleïn-Ammoniak verliert, wenn es längere Zeit ausgewaschen wird, immer mehr die Eigenschaft, sich rasch in Säuren zu lösen, worin es dann gallertartig aufquillt, und selbst concentrirte Salzsäure bewirkt diese Lösung nur sehr allmälig. Wird es durch ein fixes Alkali aus saurer Lösung abgeschieden, so hält es geringe Mengen des Fällungsmittels hartnäckig fest. Nur wenn zur Lösung des Acroleïn-Ammoniaks nicht zu concentrirte und kalte Säuren angewandt werden, wird dasselbe völlig unverändert oder doch fast völlig unverändert gelöst, indem beim nachherigen Fällen durch Alkali kein Geruch nach einer flüchtigen Base auftritt; diefs ist der Fall, wenn Säuren in der Wärme darauf einwirken, oder wenn überschüssige Säure längere Zeit damit in Berührung bleibt. Die Farbe der Lösung ist im verdünnten Zustande gelb, im concentrirten roth.

Die Löslichkeit des Acroleïn-Ammoniaks in Säuren und die Fällung derselben aus dieser Lösung durch Alkalien spricht schon für eine basische Natur des Körpers. Entschiedener giebt sich diese noch zu erkennen in der Bildung eines Platindoppelsalzes sowohl, indem nämlich die salzsaure Lösung durch Platinchlorid flockig hellgelb gefällt wird, als auch in der Bildung einer unlöslichen Doppelverbindung mit Quecksilberchlorid.

In höherer Temperatur liefert das Acroleïn-Ammoniak unter Zurücklassung von Kohle flüchtige, ölförmige, basische Producte.

Zur Analyse wurde das Acroleïn-Ammoniak über Schwefelsäure in fein zerriebenem Zustande so lange getrocknet, bis es constantes Gewicht zeigte. Auch eine Analyse wurde ausgeführt mit dem bei 100° getrockneten Körper, wobei schon, wie oben bemerkt wurde, Zersetzung eintritt, indem ein deutlicher, obschon immerhin nicht bedeutender Geruch von flüchtigen basischen Producten sich zu erkennen giebt. Dieselbe hat natürlich für die Aufstellung der Formel keinen Werth.

Die Stickstoffbestimmung konnte nicht mit Natronkalk ausgeführt werden, indem Analysen von ein und derselben Substanz ganz verschiedene Resultate lieferten. Der Stickstoff wurde defshalb volumetrisch bestimmt.

I. 0,355 Grm. der über Schwefelsäure getrockneten Substanz lieferten 0,2615 Grm. Wasser und 0,7835 Grm. Kohlensäure, was 0,02905 Grm. = 8,2 pC. Wasserstoff und 0,2137 Grm. = 60,2 pC. Kohlenstoff entspricht.

II. 0,2731 Grm. von einer anderen Darstellung, wie das vorige behandelt, gaben 0,609 Grm. Kohlensäure und 0,233 Grm. Wasser, entsprechend 0,166 Grm.

= 60,7 pC. Kohlenstoff und 0,0259 Grm. = 9,4 pC. Wasserstoff.

III. 0,187 Grm. der bei 100° getrockneten Substanz lieferten 0,437 Grm. Kohlensäure und 0,144 Grm. Wasser, was 63,7 pC. Kohlenstoff und 8,6 pC. Wasserstoff entspricht.

IV. 0,2473 Grm. Substanz (über Schwefelsäure getrocknet) lieferten bei einem Barometerstand von 750,2^mm und einer Temperatur von 22° C. 22,58 CC. Stickgas, was 0,02523 Grm. = 10,2 pC. entspricht.

Diese Zahlen führen zu der Formel : $C^{12}H^{10}O^{3}N$ ($= 2 [C^{6}H^{4}O^{2}] + NH^{3} - HO$).

	berechnet	gefunden I.	II.	III.
C^{12}	60,0	60,2	60,7	(63,7)
H^{10}	8,3	8,2	9,4	(8,6)
N	11,6	10,2	—	—
O^{3}	20,1	—	—	—
	100,0.			

Es ist wahrscheinlich, dafs dieser Körper als eine sog. Ammoniumoxydbase zu betrachten ist : $C^{12}H^{10}O^{3}N = C^{12}H^{9}NO^{2}.HO$. Darauf deuten folgende Bestimmungen hin :

I. 0,2383 Grm. der über Schwefelsäure getrockneten Substanz nahmen auf beim Darüberleiten von trockenem Chlorwasserstoffgas : 0,0559 Grm. = 23,4 pC. Die erhaltene anscheinend unveränderte Masse löste sich nun vollkommen und leicht in Wasser.

II. 0,2262 Grm. einer bei 100° getrockneten Platinverbindung, welche durch Auflösen des Acroleïn-Ammoniaks in kalter Salzsäure und Fällen mit Platinchlorid erhalten war, lieferten nach dem Glühen 0,0672 Grm. Platin = 29,7 pC.

III. Zwei Platinbestimmungen, wobei warme Salzsäure zur Lösung angewandt worden war, gaben im Mittel 34,2 pC. Platin; zwei andere von dem bei 100° getrockneten Acroleïn-Ammoniak und warmer Salzsäure im Mittel 32,2 pC. Platin.

Die Formel : $C^{12}H^{9}NO^{2} . HCl . PtCl^{2}$ verlangt 31,1 pC. Platin; und bei dem Uebergang des Acroleïn-Ammoniaks ($C^{12}H^{10}NO^{3}$) in die Salzsäureverbindung ($C^{12}H^{9}NO^{2} . HCl$) unter Abgabe von 1 At. Wasser ist eine Gewichtszunahme von 22,9 pC. des ursprünglichen Gewichts vom Acroleïn-Ammoniak nöthig. Gefunden wurden (I.) 23,4 pC.

Folgende Zusammenstellung der Einwirkung des Ammoniaks auf gewöhnlichen Aldehyd, Acroleïn und Bittermandelöl wird in dieser Hinsicht den Unterschied der drei verschiedenen Gruppen angehörigen Aldehyde darlegen :

$$C^{4}H^{4}O^{2} + NH^{3} = C^{4}H^{4}O^{2}, H^{3}N$$

$$2\ C^{6}H^{4}O^{2} + NH^{3} = C^{12}H^{10}NO^{3} + HO$$

$$3\ C^{14}H^{6}O^{2} + 2\ NH^{3} = C^{42}H^{18}N^{2} + 6\ HO.$$

Bei der Bildung des gewöhnlichen Aldehyd-Ammoniaks bleibt aller Sauerstoff in der Verbindung, bei der Bildung des Acroleïn-Ammoniaks tritt ein Theil desselben als Wasser aus, und bei der Bildung des Hydrobenzamids tritt der ganze Sauerstoffgehalt als Wasser aus.

V. *Acroleïn und Essigsäureanhydrid.* — Wie die Aldehyde der Fettsäurereihe und das Bittermandelöl vereinigt sich auch das Acroleïn mit Essigsäureanhydrid. Schon beim Vermischen der beiden Körper wird Wärme erzeugt. Zur Darstellung der Verbindung verfährt man auf die nämliche Weise, wie es der Eine von uns zuerst für das Essigsäurealdehyd gezeigt hat *); man erwärmt in verschlossenen Röhren ein Gemisch von 1 At. Acroleïn und 2 At. wasserfreier Essigsäure ($C^{4}H^{3}O^{3}$) während etwa 6 Stunden. Die Temperatur des

*) Diese Annalen CVI, 241.

Wasserbades ist hinreichend. Man giefst sodann den etwas bräunlich gefärbten Inhalt der Röhre in Wasser, setzt, nachdem man schon öfters durchgeschüttelt und das Waschen mit Wasser erneut hat, zur völligen Entfernung noch etwa vorhandener Essigsäure etwas kohlensaures Natron zu und schüttelt von Neuem durch. Nachdem man durch wiederholtes Abspülen mit reinem Wasser das kohlensaure Natron wieder entfernt hat, entwässert man das Oel mittelst Chlorcalcium und rectificirt es.

0,2578 Grm. Substanz lieferten 0,150 Grm. Wasser und 0,4982 Grm. Kohlensäure, was 0,0166 Grm. = 6,4 pC. Wasserstoff und 0,01359 Grm. = 52,7 pC. Kohlenstoff entspricht.

Daraus ergiebt sich die Formel : $C^6H^4O^2$, 2 $C^4H^8O^8$.

	berechnet	gefunden
C^{14}	53,2	52,7
H^{10}	6,3	6,4
O^8	40,5	—
	100,0.	

Das *einfach-essigsaure Acroleïn* ist eine mit Wasser nicht mischbare Flüssigkeit von einem starken unangenehmen, an Fische erinnernden Geruch und sehr scharfem Geschmack. Ihr spec. Gewicht ist 1,076 bei 22° C.; ihr Siedepunkt liegt bei 180°. Sie reducirt langsam eine ammoniakalische Lösung von salpetersaurem Silberoxyd, unter Abscheidung des Silbers als graues Pulver. Mit Kalihydrat erhitzt zersetzt sich die Verbindung in *freiwerdendes Acroleïn*, unter Bildung von *essigsaurem Kali*; ein Theil des Acroleïns wird in Berührung mit dem Kali verharzt.

Die Bildungsweise der Verbindungen von Aldehyden und Säuren kann so viel bekannt auf zweierlei Weise geschehen, entweder durch directe Vereinigung beider, wie in unserem Falle, oder durch Behandlung der Aldehydchloride mit den Silbersalzen der Säuren. Wir haben mit dem

Acroleïnchlorid auch letzteren Weg versucht und die betreffende Verbindung erhalten. Leider ist es uns jedoch nicht gelungen, zumal da uns nicht sehr grofse Mengen des Materials zur Verfügung standen, das zweifach-essigsaure Acroleïn völlig vom Acroleïnchlorid befreit darzustellen, was einmal seinen Grund darin haben mag, dafs die Wechselwirkung von essigsaurem Silberoxyd und Acroleïnchlorid nicht sehr lebhaft ist, dann aber, wie es scheint, auch das Vorhandensein einer gewissen Menge des gebildeten essigsauren Acroleïns die weitere Umsetzung des Restes von Acroleïnchlorid verzögert. Indessen zeigt die Analyse ganz bestimmt das Vorhandensein einer nach der Formel : $C^6H^4O^2 . 2 C^4H^3O^3$ zusammengesetzten Verbindung an, und die Reaction mit Kalihydrat, wobei Acroleïn und essigsaures Kali entstehen, beweist, dafs jene Verbindung identisch ist mit dem zweifach-essigsauren Acroleïn. Das Auftreten (neben und zugleich mit dem Acroleïn) von jenem bei der Einwirkung des Kali's auf Acroleïnchlorid angeführten characteristischen lauchartigen Geruch ist hier ebenfalls ein Beweis für das Vorhandensein unveränderten Acroleïnchlorids.

Zur Darstellung wurden 1 Aeq. Acroleïnchlorid mit 2 Aeq. essigsauren Silberoxyds in eine Röhre eingeschlossen, zuerst während mehrerer Stunden im Wasserbade, sodann im Oelbade bis 160° erhitzt. Nach dem Oeffnen der Röhre, wobei Geruch nach Acroleïn zu bemerken war, wurde die Flüssigkeit aus derselben abdestillirt, mit Wasser und kohlensaurem Natron gewaschen, getrocknet und rectificirt. Zuerst destillirte etwas Acroleïnchlorid bei dem ihm zukommenden Siedepunkt über, was für sich gesammelt wurde; die Temperatur stieg rasch und als sie etwa 160° erreicht hatte, war alles übergegangen. Die Portion, welche zuletzt, zwischen 135 bis 160° etwa, destillirte, wurde zur Analyse verwandt.

Die beiden folgenden Analysen sind mit Producten von verschiedener Darstellung ausgeführt.

I. 0,2544 Grm. Substanz lieferten 0,421 Grm. Kohlensäure und 0,1284 Grm. Wasser, was 0,1148 Grm. = 45,1 pC. Kohlenstoff und 0,01427 Grm. Wasserstoff = 5,6 pC. entspricht.

0,2022 Grm. derselben Substanz lieferten ferner 0,207 Grm. Chlorsilber, entsprechend 0,0512 Grm. = 25,3 pC. Chlor.

II. 0,2187 Grm. Substanz lieferten 0,3603 Grm. Kohlensäure und 0,1077 Grm. Wasser, was entspricht 0,09826 Grm. = 44,93 pC. Kohlenstoff und 0,011967 Grm. = 5,47 pC. Wasserstoff.

Aus 0,2055 Grm. derselben Substanz wurden 0,2067 Grm. Chlorsilber gewonnen, was gleich ist 0,05113 Grm. = 24,88 pC. Chlor.

Das Chlor als Acroleïnchlorid angenommen, berechnen sich für die 25,3 pC. der Analyse I. 12,9 pC. Kohlenstoff und 1,4 pC. Wasserstoff; für die 24,88 pC. der Analyse II. 12,65 pC. Kohlenstoff und 1,40 pC. Wasserstoff. Die übrigbleibenden Mengen von Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff (für I. 32,2 pC. C, 4,2 pC. H und 24,0 pC. O; für II. 32,28 pC. C, 4,07 pC. H, 24,72 pC. O) auf 100 gebracht liefern die von der Formel : $C^6H^4O^2 . 2\,C^4H^3O^3$ verlangten Werthe :

	berechnet	I.	II.
C^{14}	52,9	53,3	52,86
H^{10}	6,9	6,9	6,67
O^8	40,2	39,7	40,47
	100,0.		

Danach unterliegt es unserer Meinung nach keinem Zweifel mehr, wenn überhaupt ein solcher vorhanden gewesen

wäre, dafs *die Aldehyde mit wasserfreien Säuren die nämlichen Verbindungen bilden, als die sind, welche bei der Behandlung der Aldehydchloride mit den entsprechenden Silbersalzen entstehen.*

VI. *Acroleïn und zweifach-schwefligsaures Natron.* — Giefst man Acroleïn in eine wässerige Lösung des Salzes und schüttelt durch, so verschwindet der Acroleïngeruch, und wenn man genügend von ersterem zugesetzt hat und die gelbrothe Lösung im Wasserbade eindampft, erhält man einen braunen zerfliefslichen Syrup, der selbst nach langem Stehen nichts Krystallinisches erkennen läfst und aus dem weder Acroleïn durch Kochen mit kohlensaurem Natron, noch schweflige Säure durch Kochen mit Schwefelsäure entwickelt werden kann.

Laboratorium zu Göttingen den 11. December 1859.

Synthese sauerstoffhaltiger Basen;

von *A. Wurtz**).

Ich habe vor Kurzem gezeigt**), dafs das Aethylenoxyd sich direct mit Wasser unter Bildung von Aethylenalkohol (Glycol), Diäthylenalkohol und Triäthylenalkohol vereinigen kann, je nachdem 1 At. Wasser mit 1, 2 oder 3 At. Aethylenoxyd zusammentritt. An diese Thatsachen knüpfen sich diejenigen an, auf welche ich durch diese Mittheilung die Aufmerksamkeit der Chemiker lenken will, und diese

*) Compt. rend. XLIX, 898.

**) Diese Annalen CXIII, 255.

neuen Thatsachen sind vielleicht noch unerwartetere und bezüglich ihrer theoretischen Tragweite wichtigere.

Das Aethylenoxyd vereinigt sich mit Ammoniak ohne dafs Wasser sich bildet oder eliminirt wird. Alle die Elemente des Aethylenoxyds treten mit allen Elementen des Ammoniaks zusammen, und es entstehen durch diese Synthese sauerstoffhaltige sehr kräftige Basen. Zur Darstellung derselben setzt man Aethylenoxyd zu concentrirtem wässerigem Ammoniak und überläfst das Ganze sich selbst bei gewöhnlicher Temperatur. Es tritt sofort Verbindung ein, unter beträchtlicher Wärmeentwickelung. Als ich diesen Versuch zum ersten Mal mit 10 Grm. Aethylenoxyd und sehr concentrirter Ammoniakflüssigkeit anstellte und das Gemische in einen sehr starken Glaskolben einschlofs, zerplatzte dieser nach 10 Minuten mit heftiger Explosion; so energisch ist der chemische Vorgang, welchen ich hier bespreche. Wird derselbe in angemessener Weise geregelt, so erhält man eine ammoniakalische Flüssigkeit, die man bei gelinder Wärme eindampft. Es bleibt ein stark alkalischer syrupartiger Rückstand, welchen man mit Salzsäure neutralisirt. Die hinreichend eingedampfte Lösung giebt glänzende farblose rhomboëdrische Krystalle eines salzsauren Salzes, welches die Zusammensetzung $\text{Є}_6H_{15}N\text{Θ}_3$, HCl hat *). Setzt man Platinchlorid zu der Lösung dieser Krystalle, so bildet sich ein Doppelsalz, welches man durch Zusatz von Alkohol zu der wässerigen Lösung leicht in Form goldgelber Blättchen erhalten kann; dieses Doppelsalz hat die Zusammensetzung $\text{Є}_6H_{15}N\text{Θ}_3$, HCl, $PtCl_2$. — Die von den oben erwähnten rhomboëdrischen Krystallen getrennte Mutterlauge enthält ein nicht krystallisirbares salzsaures Salz. Setzt man Platinchlorid zu und überläfst die Flüssigkeit dem freiwilligen Verdunsten,

*) Є = 12; H = 1; N = 14; Θ = 16.

so bilden sich prächtige rhombische Prismen von orangerother Farbe, welche einigermafsen dem zweifach-chromsauren Kali gleichen; diese Krystalle sind entsprechend der Formel $Ɵ_4H_{11}NƟ_2$, HCl, $PtCl_2$ zusammengesetzt.

Die Analysen, welche ich mit diesen Verbindungen angestellt habe, genügen, die Zusammensetzung und die Bildungsweise der darin enthaltenen sauerstoffhaltigen Basen erkennen zu lassen. Die in dem letzterwähnten Platinsalz enthaltene Base enthält alle die Elemente von 1 At. Ammoniak und von 2 At. Aethylenoxyd; sie bildet sich entsprechend der Gleichung :

$$2\,Ɵ_2H_4Ɵ + NH_3 = \left.\begin{matrix}Ɵ_2H_4Ɵ \\ Ɵ_2H_4Ɵ\end{matrix}\right\}NH_3 = Ɵ_4H_{11}NƟ_2.$$

Die in dem rhomboëdrisch krystallisirenden salzsauren Salz und in dem entsprechenden Platindoppelsalze enthaltene Base enthält die Elemente von 1 At. Ammoniak und 3 At. Aethylenoxyd; sie bildet sich gleichfalls durch Synthese, entsprechend der Gleichung :

$$3\,Ɵ_2H_4Ɵ + NH_3 = \left.\begin{matrix}Ɵ_2H_4Ɵ \\ Ɵ_2H_4Ɵ \\ Ɵ_2H_4Ɵ\end{matrix}\right\}NH_3 = Ɵ_6H_{15}NƟ_3.$$

Man sieht, dafs wenn auch die hier von mir zur Kenntnifs der Chemiker gebrachten Basen nach der Zahl der darin enthaltenen elementaren Atome complicirt sind, doch ihre Molecularconstitution und ihre Bildungsweise eine äufserst einfache ist. Dieselben bilden sich in Folge der dem Aethylenoxyd eigenthümlichen Neigung, einmal direct Verbindungen einzugehen, und dann, bei dem Zusammentreten mit den Elementen eines anderen Körpers, sein Moleculargewicht zu verdoppeln oder zu verdreifachen. Was die Constitution dieser neuen Basen betrifft, so will ich mich hier auf Eine Bemerkung beschränken. Diese Basen werden nicht durch Substitution gebildet, und die chemischen Vorgänge, bei welchen sie sich bilden, sind denen, welche die s. g. zusammenge-

setzten Ammoniake entstehen lassen, nicht vergleichbar. Die neuen Alkaloïde sind eher gepaarte Ammoniake, und sie scheinen auf das erste Ansehen hin einer früher von Berzelius ausgesprochenen Ansicht, nach welcher die Alkaloïde Ammoniak fertig gebildet enthalten sollen, eine experimentale Stütze zu gewähren. Doch scheint es mir möglich, auch sie auf den Ammoniak-Typus zu beziehen, und ich werde meine Ansichten hierüber nächstens ausführlicher darlegen.

Ich will zum Schlusse noch erinnern, dafs man eben so wohl auch zusammengesetzte Ammoniake auf Aethylenoxyd einwirken lassen kann, und dafs diese Reactionen eine reichliche Quelle künstlicher sauerstoffhaltiger Alkaloïde abgeben werden.

Untersuchungen aus dem academischen Laboratorium in Göttingen;

Abtheilung des Prof. *H. Limpricht.*

---

41. Ueber einige Derivate des Acetons;

von Dr. *R. Fittig.*

In einer früheren Arbeit *) beschrieb ich ein in grofsen quadratischen Tafeln krystallisirendes Zersetzungsproduct des Acetons, welches ich mit dem Namen „Paraceton" bezeichnete, da meine Analysen und das feststehende Factum, dafs die

---

*) Diese Annalen CX, 23.

Krystalle Krystallwasser enthielten, mich zu der Vermuthung*) führten, dafs diese Verbindung eine isomere Modification des Acetons mit Krystallwasser sei. Da meine Bemühungen, das Krystallwasser vollständig zu entfernen, ohne Erfolg waren, so war es mir nicht möglich, diese Ansicht zur Gewifsheit zu erheben.

Städeler wiederholte seitdem meine Versuche **) und berechnete aus seinen Analysen eine andere Formel $C_{12}H_{26}O_{16}$ ($C_{12}H_{12}O_{2}$ + 14 aq.), für welche auch die von mir ausgeführte Analyse sehr gut und besser als für meine Formel pafst; denn wiewohl Städeler sagt : „während das sogenannte Paraceton *falsch analysirt* und auch eine unrichtige Formel dafür berechnet wurde", steht meine Analyse doch in Bezug auf Uebereinstimmung mit der von ihm aufgestellten Formel der seinigen an Genauigkeit nur um 0,08 pC. nach (Städeler's Analysen weichen von dieser Formel um 0,26 und 0,23 pC., die meinige aber um 0,34 pC. Kohlenstoff ab, während im Wasserstoffgehalt keine Differenz stattfindet)***). Da Städeler's Formel, wenn sie halbirt wird, von der meinigen nur um 1 Atom Wasserstoff abweicht, bei einem Körper aber, der sich beim Stehen über Schwefelsäure zer-

---

*) Vgl. Seite 27 meiner Arbeit : Ich *vermuthe*, dafs diese Verbindung eine andere Modification des Acetons mit 6 At. Krystallwasser sei.

**) Diese Annalen CXI, 277.

***) Ich erwähne, dafs die beiden anderen von mir ausgeführten Analysen, wie in der Arbeit deutlich genug ausgesprochen ist, nicht die Zusammensetzung des Körpers zeigen, sondern nur beweisen sollten, dafs die Krystalle nicht erst beim Umkrystallisiren aus Wasser das Krystallwasser aufnehmen, und dafs sie dieses bei der Destillation mit Chlorcalcium nicht wieder abgeben. Es versteht sich von selbst, dafs, eben dieser Zwecke wegen, eine Reinigung der zur Analyse verwandten Substanz durch Umkrystallisiren aus Wasser unterbleiben mufste.

setzt und der defshalb nur durch Pressen zwischen Papier getrocknet werden konnte, der Gehalt an Wasserstoff wohl kaum mit grofser Sicherheit zu bestimmen ist, so schien mir diese Formel eben so sehr Hypothese zu sein, wie die meinige, und ich beschlofs defshalb, die Untersuchung noch einmal mit gröfseren Quantitäten zu beginnen.

Zunächst analysirte ich nochmals die sehr sorgfältig durch zweimaliges Umkrystallisiren aus Wasser gereinigten und durch Abpressen zwischen Fliefspapier getrockneten Krystalle.

0,5337 Grm. gaben 0,620 Grm. Kohlensäure = 0,16909 Grm. C und 0,544 Grm. Wasser = 0,06044 Grm. H.

Berechnet						Gefunden
C_6	36	32,14	C_{12}	72	31,86	31,68
H_{12}	12	10,71	H_{26}	26	11,50	11,33
O_8	64	57,15	O_{16}	128	56,64	—
	112	100,00		226	100,00.	

Es war vorauszusehen, dafs diese Analyse zur Entscheidung wenig beitragen würde. Ich versuchte defshalb, die Krystalle dadurch wasserfrei zu erhalten, dafs ich sie in völlig wasserfreiem Aether löste und in diese Lösung reines, frisch geschmolzenes Chlorcalcium brachte. Die Lösung erhitzte sich beim Eintragen des Chlorcalciums so sehr, dafs der Aether zu sieden begann; als aber nach 24stündigem Stehen die ätherische Lösung durch ein vorher getrocknetes Filtrum abfiltrirt und im Wasserbade von 60° Temperatur abdestillirt wurde, blieb kein Rückstand. Die angewandte Substanz war vollständig bei dem Chlorcalcium geblieben, aus welchem sie durch Destillation unverändert wieder gewonnen wurde.

Die Erfolglosigkeit dieses Versuches führte mich darauf, die Einwirkung der gewöhnlichsten Reagentien, des Chlors, der Salzsäure und der Schwefelsäure auf die Krystalle zu

untersuchen, weil anzunehmen war, dafs man aus den Zersetzungsproducten einen Schlufs auf die Zusammensetzung der wasserfreien Verbindung würde machen können.

In verdünnter Schwefelsäure lösten sich die Krystalle zu einer klaren, nicht gefärbten Flüssigkeit, die sich beim Erwärmen noch vor dem Sieden trübte und ein schwach gelbgefärbtes Oel abschied, welches bei der Destillation mit den Wasserdämpfen farblos überging. Es wurde vom Wasser abgehoben, mit Chlorcalcium getrocknet, rectificirt und analysirt.

0,212 Grm. gaben 0,563 Grm. Kohlensäure = 0,15354 Grm. C und 0,2375 Grm. Wasser = 0,02639 Grm. H.

Diese Zahlen ergeben für die Zusammensetzung des Oeles die Formel $C_{12}H_{12}O_2$.

	Berechnet		Gefunden
C_{12}	72	72	72,4
H_{12}	12	12	12,4
O_2	16	16	—
	100	100.	

Verdünnte Salzsäure wirkt genau so wie Schwefelsäure auf die Krystalle ein, nur ist das erhaltene Oel nicht so völlig rein. Durch Schütteln mit Kalilauge wurde die Salzsäure möglichst entfernt, aber trotzdem hinterliefs es bei der Rectification einen unbedeutenden gelbgefärbten Rückstand.

0,198 Grm. gaben 0,5185 Grm. Kohlensäure = 0,14141 Grm. C und 0,2075 Grm. Wasser = 0,02306 Grm. H.

0,2458 Grm. gaben 0,643 Grm. Kohlensäure = 0,17537 Grm. C und 0,267 Grm. Wasser = 0,02967 Grm. H.

	Gefunden	
	I.	II.
C	71,4	71,4
H	11,7	12,1.

Um die Einwirkung des Chlors zu untersuchen wurden die Krystalle in einem Wasserbade von 60° geschmolzen und bei dieser Temperatur trockenes Chlorgas in die geschmolzene Masse geleitet. Es fand keine merkliche Absorption statt und die Flüssigkeit blieb wasserhell und homogen. Nach dem Erkalten und nach mehrtägigem Stehen erstarrte sie nicht wieder; als sie aber stärker als vorhin erwärmt wurde, trübte sie sich und es schied sich ein Oel ab, welches im Geruch und in allen sonstigen Eigenschaften dem mit Schwefelsäure und Salzsäure erhaltenen glich. Es waren nur Spuren chlorhaltiger Producte entstanden, welche aber bei der geringen Menge, womit der Versuch angestellt war, eine vollständige Reinigung des Oels unmöglich machten. Die folgende Analyse zeigt indefs deutlich genug die Identität mit dem oben erwähnten Körper.

0,1975 Grm. gaben 0,508 Grm. Kohlensäure = 0,13855 Grm. C und 0,2115 Grm. Wasser = 0,0235 Grm. H.

	Gefunden
C	70,2
H	11,9.

Es scheint somit diefs Oel das nächste Zersetzungsproduct der Krystalle zu sein und bei Einwirkung der verschiedensten Agentien aufzutreten. Ich nenne dasselbe „Pinacolin“, anschliefsend an den Namen „Pinacon“, den Städeler für die Krystalle vorgeschlagen hat. Es ist ein völlig farbloses, wasserhelles, leicht bewegliches Oel von angenehmem, pfeffermünzähnlichem Geruch. Das spec. Gewicht wurde bei 16° = 0,7999 gefunden, der Siedepunkt liegt bei 105°. In Wasser ist es so gut wie unlöslich, läfst sich aber in jedem Verhältnifs mit Weingeist und Aether mischen. — Das Pinacolin ist das einzige Zersetzungsproduct, welches bei der Einwirkung der obigen Körper aus den Krystallen entsteht; wenigstens gelang es mir, abgesehen

von Spuren von Verunreinigungen nicht, ein zweites Product aufzufinden. Als die Schwefelsäure, von welcher das Oel durch Destillation getrennt war, mit kohlensaurem Baryt neutralisirt und der schwefelsaure Baryt siedendheifs abfiltrirt wurde, gab das Filtrat mit Schwefelsäure keine Reaction und das abfiltrirte Barytsalz blieb beim Erhitzen auf dem Platinblech unverändert. Bei der Darstellung des Pinacolins mit Salzsäure wurde die in der Retorte zurückgebliebene Flüssigkeit mit Kali neutralisirt und jetzt zur Trockne abdestillirt. Das Destillat schied aber weder für sich noch mit Chlorcalcium gesättigt einen ölförmigen Körper ab.

Die Krystalle scheinen sich demnach vollständig in diesen ölförmigen Körper umzuwandeln, aber dennoch glaube ich denselben unmöglich für die wasserfreie Verbindung halten zu können, welche den Krystallen zu Grunde liegt. Theils spricht der niedrige Siedepunkt sehr dagegen, denn als die Krystalle bis auf 140° erhitzt wurden, ging bei Städeler's Versuchen wesentlich nur Wasser fort; theils gelang es mir aber auch durchaus nicht, aus dem Pinacolin die wasserhaltigen Krystalle zu regeneriren. Nach mehrtägigem Erhitzen desselben mit ungefähr dem gleichen Volumen Wasser in zugeschmolzenen Röhren bei 100° und nach monatelangem Stehen mit Wasser war keine Vereinigung erfolgt. Die beiden Flüssigkeiten blieben deutlich geschieden. Auch beim Abkühlen auf — 18° erstarrte nur das Wasser, während das Oel noch dünnflüssig blieb.

Städeler glaubt die wasserfreie Verbindung durch längeres Erhitzen der Krystalle auf 140° als ein farbloses, sehr dickflüssiges Oel erhalten zu haben, welches unverändert aufbewahrt werden kann. Dieser Versuch wurde in einer engen Glasröhre ausgeführt, als er aber in etwas gröfserem Mafsstabe wiederholt wurde, ergab er ein völlig

anderes Resultat, denn der Rückstand krystallisirte beim Erkalten. Ich mufs es dahin gestellt sein lassen, ob Städeler's dickflüssiges Oel die wasserfreie Verbindung war, und erwähne nur, dafs ich mehrfach die Beobachtung gemacht habe, dafs die reinen wasserhaltigen Krystalle, wenn sie, zumal in engen Glasröhren, nur wenige Grade über ihren Schmelzpunkt erhitzt waren und noch kein Wasser abgegeben hatten, tage- und wochenlang eine dickflüssige Masse bildeten, die dann plötzlich wieder erstarrte.

Es ist möglich, dafs bei der Umwandlung der Krystalle in das Pinacolin ein Wasseraustritt oder eine Wasseraufnahme stattfindet, aber die Analysen, welche ich früher von Krystallen ausführte, welche längere Zeit über Schwefelsäure gestanden hatten, lassen es als wahrscheinlicher erscheinen, dafs denselben eine mit dem Pinacolin isomere oder polymere Verbindung zu Grunde liegt.

Leitet man trockenes Chlorgas in gut abgekühltes Pinacolin im zerstreuten Licht so lange, bis die Gasblasen nicht mehr absorbirt werden und keine Salzsäure mehr entweicht, so erhält man ein von mechanisch gebundenem Chlor gelb gefärbtes, dickflüssiges, schweres Oel, welches nach einiger Zeit vollständig zu langen farblosen Krystallnadeln von Bichlorpinacolin erstarrt.

0,3885 Grm. Substanz, durch Pressen zwischen Papier und längeres Stehen neben Schwefelsäure und Kalihydrat gereinigt, gaben 0,670 Grm. Chlorsilber = 0,1657 Grm. Cl.

0,3752 Grm. Substanz, durch Destillation gereinigt, gaben 0,5875 Grm. Kohlensäure = 0,16023 Grm. C und 0,2045 Grm. Wasser = 0,02272 Grm. H.

Diese Zahlen passen für die Formel $C_{12}H_{10}Cl_2O_2$.

	Berechnet		Gefunden
C_{12}	72	42,6	42,9
H_{10}	10	5,9	6,1
Cl_2	71	42,0	42,6
O_2	16	9,5	—
	169	100,0.	

Das Bichlorpinacolin krystallisirt sowohl nach dem Schmelzen für sich als auch aus Lösungen in farblosen Nadeln, welche einen äufserst heftigen Geruch besitzen, der die Augen sehr angreift und dem des Bichloracetons sehr ähnlich ist. Sie schmelzen bei 51⁰ zu einer farblosen, wasserhellen Flüssigkeit, die bei ungefähr 178⁰ siedet. In kaltem Wasser sind die Krystalle fast absolut unlöslich; beim Erwärmen löst sich ein geringer Theil derselben auf, der beim Erkalten wieder herauskrystallisirt; in Aether und absolutem Alkohol sind sie leicht löslich, werden aber aus der letzteren Lösung durch Wasser wieder gefällt. Concentrirte Kalilauge scheint das Bichlorpinacolin selbst beim Kochen nicht zu zersetzen.

Beim Kochen des Pinacolins mit concentrirter Salpetersäure und beim Behandeln desselben mit einem Gemisch von Schwefelsäure und Salpetersäure erhält man rothbraun gefärbte, ölige Nitroverbindungen, welcher weder bei längerem Stehen, noch bei starker Abkühlung erstarrten. Dieselben Producte scheinen zu entstehen, wenn man anstatt des Pinacolins die wasserhaltigen Krystalle auf gleiche Weise behandelt.

Mit sauren schwefligsauren Alkalien verbindet sich das Pinacolin nicht.

Schliefslich sehe ich mich veranlafst, noch auf einige Bemerkungen von Städeler zurückzukommen, wenn gleich ich mich jeder Erwiederung auf persönliche Angriffe enthalten werde.

Was den Tadel meiner Analysen anbetrifft, so, glaube ich, wird Jeder leicht einsehen, dafs bei flüssigen Körpern, welche nur durch fractionirte Destillation von einander getrennt werden können, eine absolute Reindarstellung äufserst schwierig, und wenn man genöthigt ist, mit kleinen Quantitäten zu arbeiten, wie es bei mir der Fall war, fast unmöglich ist; übrigens weichen die gefundenen Zahlen von den berechneten auch bei weitem nicht in dem Grade ab, wie Städeler behauptet.

In Bezug auf das Pentachloraceton gebe ich zu, dafs in dem kurzen Abrifs der Städeler'schen Arbeit es nicht bestimmt ausgesprochen ist, ob er diese Verbindung aus Aceton dargestellt habe, wiewohl nicht ich allein, sondern sehr viele Chemiker diefs in der Arbeit gelesen zu haben scheinen und in Folge davon das Pentachloraceton in fast allen neueren Lehrbüchern der Chemie als ein aus Aceton darstellbares Substitutionsproduct aufgeführt wird (vgl. Wöhler, Gerhardt, Limpricht, Strecker).

Die Existenz des Acetonins ist durch die von Städeler ausgeführten Analysen freilich sehr wahrscheinlich geworden. Dafs trotzdem die wiederholt im hiesigen Laboratorium und zuletzt von mir angestellten Versuche erfolglos blieben, läfst sich leicht begreifen, wenn man bedenkt, dafs Städeler in der kurzen Notiz über seine Arbeit, wie er selbst (S. 284 der neueren Abhandlung) sagt, nicht speciell auf die Darstellungsweise einging, und dafs die Base, welche sich erst bei längerem Stehen bilden soll, bei noch längerem Stehen selbst in verschlossenen Gefäfsen (Städeler, Seite 311) sich wieder zersetzt. Es wäre demnach ein blofser Zufall gewesen, wenn wir den Zeitpunkt getroffen hätten, wo in der braun gefärbten Flüssigkeit die fertig gebildete Base enthalten war. Uebrigens habe ich auch durchaus nicht behauptet, dafs die Base nicht existire, sondern nur zu

beweisen gesucht, dafs ein Versuch, wie er von mir, nach Anleitung von Städeler's Notiz, ausgeführt und beschrieben worden, nur Platinsalmiak, aber kein Platindoppelsalz des Acetonins liefere; am wenigsten ist es mir aber eingefallen, an der Richtigkeit von Städeler's Analysen zu zweifeln, da es mir nicht einmal bekannt war, ob er die Verbindungen wirklich analysirt, oder die Formeln derselben, wie beim sog. Sulfoaceton und Thiacetonin, nur in Folge einer Vermuthung aufgestellt hatte.

15. December 1859.

---

42. Vorläufige Notiz über einige Derivate der Schleimsäure und Pyroschleimsäure;

von Dr. *Schwanert.*

Schon von Gerhardt ist die Vermuthung ausgesprochen, dafs das Furfurol der Aldehyd der Pyroschleimsäure sei. Beweise hierfür waren bis jetzt nicht gegeben. Herrn Prof. Schulz in Rostock gelang es, durch Behandlung des Furfurols mit Silberoxyd pyroschleimsaures Silber darzustellen, und derselbe hatte die Güte, mir sowohl seine Präparate, als auch die weitere Verfolgung des Gegenstandes zu überlassen.

Wird eine wässerige Lösung des Furfurols mit Silberoxyd gekocht, so scheidet sich metallisches Silber ab und das Filtrat liefert beim Verdunsten kleine Krystalle von pyroschleimsaurem Silber, das genau die Zusammensetzung und Eigenschaften des aus der Schleimsäure gewonnenen pyroschleimsauren Silbers besitzt, und aus welchem sich durch Behandlung mit Salzsäure Pyroschleimsäure mit den bekannten Eigenschaften abscheiden läfst. — Die übrigen aus dem

Furfurol darstellbaren Verbindungen — das Furfuramid, Furfurin und Thiofurfurol — bringen es in eine Gruppe mit den Aldehyden der aromatischen Säuren, namentlich zeigt es grofse Aehnlichkeit mit dem Salicylaldehyd; aber eine Verbindung, welche gerade sehr characteristisch für die Aldehyde ist, konnte bisher nicht beim Furfurol erhalten werden, nämlich die mit den sauren schwefligsauren Alkalien *). Ich habe mich nun überzeugt, dafs frisch bereitetes Furfurol sich sehr leicht in concentrirten Lösungen der sauren schwefligsauren Alkalien auflöst und beim Verdunsten über Schwefelsäure Krystalle der gesuchten Verbindung anschiefsen. Nach diesen Beobachtungen ist das Furfurol unzweifelhaft als der Aldehyd der Pyroschleimsäure anzusehen.

Meine anderen Untersuchungen betreffen den von Malaguti bei trockener Destillation des schleimsauren Ammoniums gewonnenen und Bipyromucamid genannten Körper; seiner Zusammensetzung nach kann er als Amid der Pyroschleimsäure, diese zweibasisch genommen, betrachtet werden : $\left.\begin{matrix}C_5H_2O \\ H_2 \\ H_2\end{matrix}\right\} N_2$. — Ich schlage für ihn den Namen *Carbopyrrolamid* vor.

Die Darstellung dieses Körpers geschieht, wie Malaguti schon angegeben hat, durch Destillation des schleimsauren Ammoniums; aus pyroschleimsaurem Ammonium oder dem Amid der Pyroschleimsäure bildet er sich nicht bei gleicher Behandlung.

Wird das Carbopyrrolamid in zugeschmolzenen Röhren mit Barytwasser auf 100° erhitzt, so zerlegt es sich in Ammoniak und Carbopyrrolsäure :

$$\underset{\text{Carbopyrrolamid}}{C_5H_6N_2O} + H_2O = \underset{\text{Carbopyrrolsäure.}}{C_5H_5NO_2} + NH_3$$

---

*) Bertagnini in diesen Annalen LXXXV, 180.

Der Inhalt der Röhren wird bis zur Entfernung des Ammoniaks gekocht, der überschüssige Baryt mit Kohlensäure gefällt und das Filtrat zur Krystallisation verdunstet. Es setzen sich perlmutterglänzende Blättchen des *carbopyrrolsauren Baryums* $C_5H_4BaNO_2$ ab; dieses Salz kann anhaltend mit concentrirter Kalilauge erhitzt werden, ohne sich im Geringsten zu zersetzen. Wird die concentrirte wässerige Lösung in der Kälte mit Salzsäure vermischt, so bildet sich ein weifser krystallinischer Niederschlag von *Carbopyrrolsäure*, $C_5H_5NO_2$, die aus warmem Weingeist umkrystallisirt wird. Auch das *Bleisalz* dieser Säure habe ich dargestellt; es schiefst in schwerlöslichen, perlmutterglänzenden Blättchen an und ist $C_5H_4PbNO_2$ zusammengesetzt.

Erhitzt man die Lösung der Säure auf 60° oder darüber oder kocht das Baryumsalz mit Salzsäure, so entwickelt sich genau 1 Mol. Kohlensäure und es scheidet sich die braune flockige Substanz ab, welche Anderson *) Pyrrol-Roth nennt. Die Zersetzung erfolgt nach der Gleichung :

$$\underset{\text{Carbopyrrolsäure}}{C_5H_5NO_2} = CO_2 + \underset{\text{Pyrrol.}}{C_4H_5N}$$

Die Zersetzung gleicht also vollkommen der, welche Anthranilsäure (Carbanilidsäure) oder Leucin bei trockener Destillation erleiden :

$$\underset{\text{Anthranilsäure}}{C_7H_7NO_2} = CO_2 + \underset{\text{Anilin}}{C_6H_7N}$$

$$\underset{\text{Leucin}}{C_6H_{13}NO_2} = CO_2 + \underset{\text{Amylamin.}}{C_5H_{13}N}$$

Ich unterlasse es, an diese Thatsachen schon jetzt weitere theoretische Speculationen zu knüpfen.

22. Januar 1860.

*) Diese Annalen CV, 357.

43. Notiz über Bildung der Alkohole aus den Aldehyden;

von Dr. *R. Fittig.*

Wenn man caustischen Kalk mit so viel Valeraldehyd übergiefst, dafs eine dick-breiartige Masse entsteht, und diese Masse längere Zeit stehen läfst oder auch nur einige Stunden im Wasserbade erhitzt und das wenige dabei überdestillirende Aldehyd zurückgiefst, so erhält man bei der nachherigen Destillation aus dem Sandbade ein schwach gelblich gefärbtes Oel, während im Rückstande eine ziemliche Menge valeriansaurer Kalk enthalten ist. Das Destillat giebt bei der fractionirten Destillation zunächst ein zwischen 130 und 135° siedendes Product, welches leicht als Fuselöl erkannt wird. Ich habe mich durch Wiederholung des Versuches mit absolut reinem, bei 95 bis 98° siedendem Aldehyd überzeugt, dafs dasselbe nicht von einer Verunreinigung des angewandten Materials herrührte. Das Valeraldehyd zerlegt sich demnach bei der Einwirkung des Kalks in Valeriansäure und Fuselöl nach der Formel :

$$2\,C_{10}H_{10}O_2 + 2\,HO = C_{10}H_{10}O_4 + C_{10}H_{12}O_2$$

analog, wie sich das Bittermandelöl beim Kochen mit Kali in Benzoësäure und Benzalkohol zerlegt, aber diese Zersetzung ist hier keine durchgreifende, sondern nur von untergeordneter Bedeutung, denn in gröfster Menge sind im Destillate zwei andere Körper enthalten, von denen der eine bei 160 bis 165° siedet und nach der Formel $C_{14}H_{14}O_2$ zusammengesetzt ist, während der andere, der bei 180 bis 185° siedet, die Zusammensetzung $C_{12}H_{12}O_2$ hat. Beide Körper sind leicht bewegliche, angenehm riechende Flüssigkeiten, welche sich mit sauren schwefligsauren Alkalien vereinigen und

bei der Oxydation mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure keine oder doch nur ganz geringe Spuren einer flüchtigen, im Wasser löslichen Säure geben. Beim Behandeln mit Phosphorsuperchlorid geht viel Phosphoroxychlorid über und man erhält ölförmige Körper, welche nach den Formeln $C_{14}H_{14}Cl_2$ und $C_{12}H_{12}Cl_2$ zusammengesetzt zu sein scheinen. Die erstere Verbindung gleicht im Siedepunkt und allen Eigenschaften dem Oenanthylenchlorür.

Ich vermuthe, dafs diese beiden Körper Glycoläther sind und in genauester Beziehung zu dem von Wurtz*) in neuerer Zeit dargestellten Aethylenoxyd stehen. Auffallend ist indefs die merkwürdige Thatsache, dafs das Gesetz der Siedepunkte für homologe Reihen hier in umgekehrter Weise zu herrschen scheint; denn während der Siedepunkt um 20° steigt, findet im Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt eine Abnahme um C_2H_2 statt. Die genauesten Analysen lassen hierüber keinen Zweifel.

In dem höher siedenden Theil des Destillats ist kein Kohlenwasserstoff enthalten, wie ich aus dem Auftreten von Valeriansäure und Fuselöl und aus der Bildung von Wasser vermuthete, aber ich habe mich davon überzeugt, dafs er aus Verbindungen besteht, die reicher an Kohlenstoff und ärmer an Wasserstoff sind.

In der nächsten Zeit werde ich das Oenanthol und vielleicht noch einige andere Aldehyde einer analogen Untersuchung unterwerfen, und dann im Zusammenhange die verschiedenen Operationen näher beschrieben und die Resultate der Analysen veröffentlichen.

Göttingen, den 28. Februar 1860.

*) Diese Annalen CX, 125.

Zur Lehre von der gegenseitigen Zersetzung;

von *Hugo Schiff.*

Im zweiten Hefte des CX. Bandes dieser Annalen wurde, gelegentlich einiger Bemerkungen über den Einflufs der Temperatur auf die Intensität der Farbe von Lösungen, eine Beobachtung über die gegenseitige Einwirkung von Eisenchlorid und Kaliumsulfocyanat mitgetheilt, welche geeignet erschien, die bei gröfseren Temperaturdifferenzen eintretende Veränderung der chemischen Verwandtschaft auf auffällige Weise zu demonstriren. Ein zu diesem Zwecke eben so geeigneter Versuch soll in der folgenden Mittheilung besprochen werden.

Wenn wir die Ammoniumsalze einiger stärkeren Säuren mit Kochsalz gemengt einer höheren Temperatur aussetzen, so sublimirt bekanntlich Chlorammonium, während die stärkere Säure mit dem Natrium des Kochsalzes verbunden zurückbleibt. Am geläufigsten ist diese Umsetzung dem Chemiker bei Anwendung von Kochsalz und Ammoniumsulfat, da hierauf eine der gebräuchlichsten Methoden der Salmiakbereitung beruht; die genannten Salze setzen sich bei diesem Procefs zu Salmiak und Glaubersalz um. Glühen wir nun ein Gemenge von krystallisirtem (zehnfach-gewässertem) Glaubersalz mit Salmiak, so wird Krystallwasser entweichen, dann Salmiak sublimiren und endlich Natriumsulfat zurückbleiben; eine Umsetzung der Bestandtheile wird aber nur ein sehr geringer Theil des Salzgemenges erlitten haben. Die Sulfate von Kalium und Natrium können indessen, wie H. Rose (Pogg. Ann. LXXXV, 443) gezeigt hat, vollständig in Chloride verwandelt werden, wenn man sie sehr häufig mit Salmiak glüht. Ganz anders verhalten sich aber Glaubersalz und Salmiak bei

gewöhnlicher Temperatur. Mengen wir die beiden vorher gepulverten Salze unter gewöhnlichen Umständen lose mittelst des Spatels, so finden wir das Salzgemenge nach wenigen Stunden stark durchfeuchtet. Wir erreichen diefs bei weitem schneller, wenn wir die einzelnen Theilchen des Gemenges durch Reiben in einem Mörser in innigere Berührung bringen. Nach einer Minute sehen wir das vorher völlig trockene Gemenge unter Temperaturerniedrigung feucht und teigig werden; wird das Reiben etwa zehn Minuten lang fortgesetzt, so erhält man unter günstigen Umständen einen sehr leichtflüssigen Brei. Diese merkwürdige Umsetzung der beiden Salze findet ihren Ausdruck in der Gleichung:

$$SNa_2O_4 + 10\ H_2O + 2\ AmCl = SAm_2O_4 + 2\ NaCl + 10\ H_2O$$

und der hier stattfindende Procefs ist dem Vorgang

$$2\ NaCl + SAm_2O_4 = 2\ AmCl + SNa_2O_4,$$

welcher bei höherer Temperatur eintritt, gerade entgegengesetzt. Besonders interessant ist es aber, dafs dieser Procefs bei den trockenen Verbindungen statt hat und er also einen neuen Beitrag zu denjenigen Fällen liefert, welche mit dem „corpora non agunt nisi fluida" der älteren Chemiker nicht übereinstimmen. Ich kann fast mit Gewifsheit sagen, dafs es nicht die hygroscopische Feuchtigkeit ist, welche den Procefs einleitet, denn beide Salze waren sorgfältig durch einen übergeleiteten Luftstrom getrocknet. Es war nun zu untersuchen, ob die Gegenwart von Wasser eine Veränderung des Vorgangs bewirke, ob vielleicht der Vorgang bei der Salmiakbereitung nicht allein an eine höhere Temperatur, sondern auch noch an die Gegenwart von Wasser gebunden sei, denn in der Technik werden ja die gemischten Lösungen eingedampft, wobei dann Glaubersalz als erste Krystallisation erhalten werden soll.

Die Frage, welche Salze in der Lösung vorhanden seien, wenn bei der Mischung zweier Salzlösungen keine

Ausscheidung stattfindet, hat seit Berthollet und Bergmann schon vielfache Bearbeitung erfahren; man hat namentlich Färbung und Löslichkeit zu Rathe gezogen, man hat die Intensität der Verwandtschaft der vorhandenen Basen und Säuren zu berechnen gesucht; aber dennoch müssen wir uns eingestehen, dafs uns in dieser Beziehung sichere Anhaltspunkte zu richtiger Beurtheilung noch ganz fehlen. Mit Beziehung auf früher mitgetheilte Untersuchungen stellte ich daher Versuche darüber an, ob nicht vielleicht die Volumveränderung, welche bei der Mischung von Salzlösungen stattfindet, einen Anhaltspunkt gewähren könne. Leider erhielt ich hierbei keine brauchbaren Resultate; erst später fand ich, dafs die Umsetzung durchaus nicht auf so einfache Weise stattfindet, wie diefs nach obiger Formel angenommen wurde, und dafs es nicht zu bestimmen sei, welche Salze und in welchem Verhältnisse dieselben in den verschieden concentrirten Lösungen vorhanden seien. — Fand beim Zusammenbringen der Lösungen von Glaubersalz und Salmiak eine Umsetzung statt, so mufste durch Austritt von Krystallwasser eine Volumvergröfserung statthaben; eine solche ergab sich auch in der That als unzweifelhaftes Resultat vieler Versuche, sobald Salmiaklösungen mit Lösungen von Glaubersalz oder Natriumphosphat vermischt wurden. Für die quantitative Forschung konnte indessen aus diesen Versuchen kein Schlufs gezogen werden, da die Resultate der vielfach abgeänderten Versuche sich nicht aufeinander zurückführen liefsen. Keine Volumveränderung und in einigen Fällen sogar Volumvergröfserung ergab sich aber auch beim Vermischen der Lösungen von Ammoniumsulfat und Kochsalz, während hier, wie sich aus dem Weiteren ergeben wird, eine Volumverminderung erwartet werden sollte. Die mit diesen Versuchen verbundenen Berechnungen ergaben ferner, als wahrscheinlich ganz allgemein gültiges Resultat, dafs die

gröfsere oder geringere Vollständigkeit der Umsetzung wesentlich von der Concentration der Lösung abhängig ist. Wenn zwei Salze bei ihrer Umsetzung zwei weniger lösliche Salze bilden, so mufs bei höherer Concentration der angewandten Lösungen entweder eine Ausscheidung stattfinden, oder es kann die Umsetzung nur theilweise vor sich gehen; in letzterem Falle wird sich die Umsetzung bei Verdünnung vervollständigen. Es tritt alsdann bei Verdünnung der gemischten Lösungen je nach den statthabenden Processen eine ganz andere Volumveränderung ein, wie wenn man jede der betreffenden Salzlösungen für sich auf gleiche Weise verdünnt. Versuche in dieser Richtung wurden mit concentrirteren Lösungen von Kochsalz und Ammoniumsulfat angestellt, bei deren Umsetzung neben einem Salz, welches mit dem Kochsalz nahezu gleiche Löslichkeit besitzt, ein zweites entsteht, welches weniger löslich ist als das Ammoniumsulfat. — Bei den vorerwähnten Versuchen wurden beim Mischen der Salzlösungen keinerlei Temperaturveränderungen wahrgenommen.

Die Beantwortung der Frage, wie der mehrfach erwähnte Procefs bei gewöhnlicher Temperatur durch die Gegenwart von Wasser verändert werde, wurde noch auf die Weise versucht, dafs man die gemischten Lösungen von Salmiak und Glaubersalz in der Kälte verdunsten liefs, während man zugleich unter denselben Umständen gemischte Lösungen von Kochsalz und Ammoniumsulfat als Gegenprobe hinstellte. In beiden Fällen zeigte sich hier nun, dafs die oben für die Umsetzung gegebene Gleichung dem Resultate nicht ganz entspricht, denn das neugebildete Sulfat vereinigt sich sogleich mit einem gleichen Aequivalent des zuerst angewandten Salzes zu dem Doppelsalze $SNaAmO_4 + 2 H_2O$; dieses Salz bildet stets die erste Krystallisation, selbst dann, wenn man in der Wärme bis zur Krystallhaut eindampft. Das wirk-

liche Resultat der Umsetzung findet also seinen Ausdruck in den Formeln :

$$SNa_2O_4 + 10\,H_2O + AmCl = SNaAmO_4 + 2\,H_2O + NaCl + 8\,H_2O$$

und

$$SAm_2O_4 + NaCl + 2\,H_2O = SNaAmO_4 + 2\,H_2O + AmCl.$$

Bei den verschiedenen Analysen wurden 40,87 bis 41,01 pC. Natriumsulfat als Glührückstand erhalten, während die Formel 41,04 pC. verlangt.

Die in den verschiedenen Lehrbüchern sich vorfindenden oberflächlichen Notizen über Salmiakbereitung nach der erwähnten Methode enthalten die Angabe, dafs Glaubersalz als erste Krystallisation erhalten werde, was mit Obigem nicht in Einklang steht. Von in kleinerem Mafsstabe ausgeführten Versuchen, von welchen bestimmte Resultate vorliegen, finde ich nur zwei ältere, mit einander nicht übereinstimmende Angaben. Berthollet (Statique chimique I, 131), welcher gelegentlich seiner Versuche über die chemische Verwandtschaft die gemischten Lösungen von Ammoniumsulfat und Kochsalz eindampfte, erhielt eine Ausscheidung von wasserfreiem Natriumsulfat, während Séguin (Ann. de Chim. XCI, 219), welcher die Einwirkung von Kochsalz auf verschiedene Alaune in Lösung untersuchte, bei Anwendung von basischem Ammoniakalaun Ammoniumnatriumsulfat erhielt. Hier scheint Séguin, welcher practische Gesichtspunkte im Auge hatte, mit gröfseren Mengen gearbeitet zu haben, als Berthollet. Séguin erkannte die Wichtigkeit dieses Verhaltens für die Salmiakbereitung, ohne indessen seinem Versprechen, diesen Gegenstand ausführlicher zu behandeln, später nachgekommen zu sein. Es ist, glaube ich, nicht anzunehmen, dafs bei der Fabrikation im Grofsen die höhere Temperatur oder die viel langsamer stattfindende Abkühlung das Auskrystallisiren des Ammoniumsulfats verhinderte, denn wenn auch bei gewöhnlicher Temperatur dieses Salz löslicher

ist als das Glaubersalz, so ist es doch bei höherer Temperatur dieses letztere, welches die gröfsere Löslichkeit besitzt, und diefs spräche also eher zu Gunsten der Bildung des Doppelsalzes. Andererseits könnte aber gerade der Umstand, dafs bei höherer Temperatur Glaubersalz und Salmiak die zwei löslichsten Combinationen sind, vielleicht eine desto vollständigere Umsetzung der in Anwendung kommenden Salze hervorrufen; auch könnte hier die Masse des vorhandenen Materials einen Unterschied bewirken, jedenfalls aber wären neuere Untersuchungen im Grofsen wünschenswerth. Sollte etwa das vermeintliche Glaubersalz noch Ammoniumsulfat enthalten, so würde man, um einem namhaften Verlust an Ammoniak vorzubeugen, am rationellsten auf die Weise verfahren, dafs man die mit einem Ueberschufs von Kochsalz versetzte Lösung von Ammoniumsulfat unter Störung der Krystallisation zur Trockne abdampft und das rückständige Salzgemenge der Sublimationshitze des Salmiaks aussetzt. Unter diesen Verhältnissen wird das Ammoniak fast vollständig als Chlorverbindung gewonnen. Uebrigens habe ich nie etwas davon gehört, dafs je ein Glaubersalz mit irgend erheblicher Ammoniakverunreinigung im Handel vorgekommen sei.

Dafs Kochsalz und Ammoniumsulfat bei mittlerer Temperatur und bei Gegenwart von Wasser sich einander zersetzen, kann noch durch den folgenden Versuch dargethan werden, welcher zugleich das Gegenstück zu der anfangs mitgetheilten Beobachtung bildet. Wir haben oben gesehen, dafs beim Zusammenreiben von Glaubersalz mit Salmiak unter Temperaturerniedrigung Wasser in Freiheit gesetzt wird. Rühren wir dagegen ein inniges Gemenge von fein gepulvertem Kochsalz mit Ammoniumsulfat mit wenig Wasser an, so tritt selbst bei Anwendung von wenigen Grammen eine ansehnliche Temperaturerhöhung ein, während doch beide

Salze einzeln sich unter Erkältung in Wasser lösen. Nach kurzer Zeit finden wir ferner das feuchte Gemenge vollkommen trocken, das Wasser ist gebunden; eine solche Bindung von Wasser mufs aber nothwendig von einer Bildung von Natriumsulfat begleitet sein, da dieses Salz und seine Verbindung mit Ammoniumsulfat die einzigen Combinationen sind, welche bei gewöhnlicher Temperatur gewässerte Salze bilden. Die fest gewordene Masse löst sich bei weiterem Wasserzusatz unter Temperaturerniedrigung, und beim Verdunsten der Lösung erhält man das erwähnte Doppelsulfat.

Reines Chlornatrium und Ammoniumsulfat sind bekanntlich nur in geringem Grade hygroscopisch, ein inniges Gemenge beider Salze nimmt jedoch viel Wasser aus der Luft auf. Wenige Gramme, welche einen Tag in feuchtem Raume aufbewahrt wurden, zeigten auf Zusatz von wenig Wasser eine geringe Temperaturerniedrigung. Letztere ist bei diesem Versuche die Resultante zweier sich zum Theil aufhebender Wärmewirkungen, da es nicht anzunehmen ist, dafs auf besagte Weise in kürzerer Zeit die zur vollständigen Umsetzung nöthige Wassermenge aufgenommen wird. Auch letztere Beobachtung spricht dafür, dafs die genannten Salze bei gewöhnlicher Temperatur sich gegenseitig zersetzen, und wir haben also hier das merkwürdige Beispiel einer doppelten gegenseitigen Zersetzung, deren Producte unter denselben Umständen wieder chemisch auf einander einwirken. Die Einwirkung erreicht ihre Grenze, sobald in der Lösung auf ein Aequivalent des in Anwendung gebrachten Sulfats ein Aequivalent des aus der Zersetzung hervorgegangenen Sulfats vorhanden ist, welche sich dann mit 2 H_2O zum mehrerwähnten Doppelsalz vereinigen.

Die im Anfange angegebene Zersetzung des trockenen Salmiaks mit krystallisirten gewässerten Salzen wurde aufser mit dem Sulfat auch noch mit dem Carbonat, Hyposulfit, Borat

und den Arseniaten und Phosphaten des Natriums, ferner mit Bittersalz und Alaun versucht. — Mit Borax, Alaun und Bittersalz gelang der Versuch nicht. Bei der Aluminium- und der Magnesiumverbindung findet vielleicht defshalb keine Umsetzung statt, weil die Chlorverbindungen, welche in diesem Falle entstehen würden, mehr Krystallwasser erfordern, als die trockenen Sulfate bieten können; in gelöstem Zustand zersetzen sich die Sulfate der genannten zwei Metalle mit Chlorammonium unter Bildung von Doppelsulfaten.

Schon ein loses Gemenge von Salmiak mit Soda riecht stark nach Ammoniak; sobald die Durchfeuchtung anfängt, nimmt der Ammoniakgeruch immer zu. Die Einwirkung erfolgt wahrscheinlich nach dem Schema:

$$CNa_2O_3 + 2\,AmCl = CAmHO_3 + 2\,NaCl + NH_3.$$

Neutrales Ammoniumcarbonat giebt bekanntlich an der Luft sogleich einen Theil seines Ammoniaks ab.

Mit dem gewöhnlichen Natriumphosphat $PNa_2HO_4 + 12\,H_2O$ gelingt der Versuch fast eben so gut, wie mit Glaubersalz. Aus der Lösung krystallisirt das Doppelsalz $PNaAmHO_4 + 4\,H_2O$, wie diefs schon Berzelius angiebt, welcher dieses Verhalten zur Darstellung des mikrocosmischen Salzes empfiehlt. Wittstein erhielt nach dieser Methode ein mit Kochsalz verunreinigtes Product; es ist diefs wohl zu beachten, wenn das Salz als Löthrohrreagenz Anwendung finden soll, denn beim Glühen beider Salze entweicht Salmiak und man erhält wieder das schwerer schmelzbare Salz mit 2 Aeq. Natrium. Dampfte ich frischen, mit wenigen Tropfen Sodalösung neutralisirten Harn unter Zusatz von Salmiak ein, so erhielt ich ebenfalls das Doppelphosphat. Bekanntlich krystallisirt dasselbe auch aus gefaultem Harn, und hier ist es wahrscheinlich nicht freies Ammoniak, welches etwa vorhandene freie Phosphorsäure sättigt, sondern aus der Zersetzung des Harnstoffs hervorgegangenes Ammoniumcarbonat,

welches sich eben so wie das Chlorammonium mit dem Natriumphosphat umsetzt. Mit der entsprechenden Arsenverbindung ist mir der Versuch öfters mifslungen; besondere Umstände, welche bei diesem Salze das Gelingen sichern, habe ich nicht ausfindig machen können; wahrscheinlich liegt es blofs an dem Mengenverhältnifs.

Die sog. basischen Phosphate und Arseniate des Natriums verhalten sich ganz gleich. Bei ihrer Anwendung findet ein Entweichen von Ammoniak statt und wahrscheinlich entsteht hier dasselbe Doppelsalz wie bei Anwendung der sog. neutralen Salze, wenigstens erhält man dasselbe aus der gemischten Lösung. Die Umsetzung würde dann nach dem Schema :

$$PNa_3O_4 + 12\,H_2O + 2\,AmCl = PNaAmHO_4 + 4\,H_2O + 2\,NaCl + NH_3 + 8\,H_2O$$

stattfinden.

Auch bei Anwendung von Chlorkalium oder Ammoniumcarbonat statt des Salmiaks gelingt der beschriebene Versuch; beide Salze wurden indessen nur in Mischung mit Glaubersalz und Natriumphosphat probirt. Aus der Lösung von Chlorkalium und Glaubersalz kann keine dem oben angegebenen Doppelsalz analog zusammengesetzte Verbindung erhalten werden, wie denn die Darstellung einer solchen auf directem Wege schon früher vergebens versucht wurde. Mit Ammoniumcarbonat in Lösung geben sowohl das Sulfat als das Phosphat des Natriums ein Doppelsalz, und eine dem Salze $PNaAmHO_4 + 4\,H_2O$ entsprechende Kaliumverbindung wird beim Eindampfen der gemischten Lösungen von Chlorkalium und Natriumphosphat erhalten.

Ich benutze diese Gelegenheit, um noch einige Notizen über die mehrerwähnte Verbindung der Sulfate von Natrium und Ammonium beizufügen. Es scheint dieselbe zuerst von

Séguin erhalten worden zu sein. Mitscherlich setzte ihre Zusammensetzung $SNaAmO_4 + 2 H_2O$ fest und untersuchte die Krystallform des Salzes; eine ausführlichere Analyse von Riffault bestätigte Mitscherlich's Resultate.

Die Angabe, dafs das Salz luftbeständig sei, kann ich bestätigen. Mit 80procentigem Weingeist trübt sich das Salz erst nach einigen Stunden, es gelingt jedoch auch nach mehreren Tagen nicht, es auf diese Weise zu entwässern; mit Anwendung der Wärme läfst sich das wasserfreie Salz nur bei grofser Vorsicht erhalten, da sich bei Austreibung der letzten Wasserantheile gerne ein geringer Theil des Ammoniumsulfats verflüchtigt. Längere Zeit über Schwefelsäure aufbewahrt verliert das Salz sein Krystallwasser vollständig und nimmt es aus der Luft bei 15 bis 18° C. nur langsam wieder auf.

Bei stärkerer Erhitzung des wasserfreien Salzes entweicht Ammoniak und es bleibt zunächst Natriumbisulfat, so dafs bei den verschiedenen Analysen ein mehrmaliges Glühen mit Ammoniumcarbonat vorgenommen werden mufste.

Das Salz bildet gerne übersättigte Lösungen. Die bei 15° gesättigte Lösung enthält 31,8 pC. gewässertes oder 25,2 pC. wasserleeres Salz. Ein Theil krystallisirtes Salz löst sich also in $2^1/_7$ Theilen Wasser, und 100 Theile Wasser lösen 46,6 Theile gewässerten Salzes. Bei der Lösung findet Temperaturerniedrigung statt.

Von Dichtigkeitsbestimmungen erwähne ich die folgenden :

Spec. Gewicht des krystallisirten Salzes bei 15°	1,63
„ „ der 31,8 procentigen Lösung „ „	1,1749
„ „ „ 25,44 „ „ „ „	1,1380
„ „ „ 15,9 „ „ „ „	1,0849
„ „ „ 12,72 „ „ „ „	1,0679
„ „ „ 6,36 „ „ „ „	1,0337.

Hieraus berechnet sich für die Relation zwischen dem Procentgehalt p an gewässertem Salz und der Dichtigkeit D der Lösung, die Formel :

$$D = 1 + 0{,}00522\ p + 0{,}00000844\ p^2.$$

Diese Formel ergiebt das spec. Gewicht :

		Diff.
der 31,8 procentigen Lösung zu	1,1746	— 0,0003
„ 25,44 „ „ „	1,1382	+ 0,0002
„ 15,9 „ „ „	1,0851	+ 0,0002
„ 12,72 „ „ „	1,0678	— 0,0001
„ 6,36 „ „ „	1,0336	— 0,0001
des flüssigen Salzes zu	1,606.	

Durch Glühen des wasserfreien Salzes mit 1 Aeq. Chlorkalium und Auflösen der Masse in Wasser konnte ein Salz, welches die Sulfate von Natrium und Kalium zu gleichen Aequivalenten enthält, nicht erhalten werden.

Bern, im December 1859.

Ueber das Platin und die es begleitenden Metalle;

nach *H. Sainte-Claire Deville* und *H. Debray*.

Deville und Debray haben den vorläufigen Mittheilungen, die sie über die Platinmetalle und ihre Behandlung auf trockenem Wege *) und über eine neue Art, das Platin und die es begleitenden Metalle darzustellen **), gemacht

*) Diese Annalen CIV, 227.

**) Daselbst CXI, 209.

hatten, eine ausführliche Abhandlung*) folgen lassen, aus welcher wir hier einen Auszug**) geben.

In dem ersten Abschnitte ihrer Abhandlung besprechen Deville und Debray einige Eigenschaften der s. g. Platinmetalle. Zunächst erinnern sie an die dieser Gruppe von Metallen gemeinsamen Eigenschaften : das Zusammenvorkommen dieser Metalle, die Affinität derselben zu dem Chlor und andern salzbildenden Elementen, die Bildung von Doppelsalzen aus den Chloriden dieser Metalle mit Chlorammonium, die Leichtigkeit, mit welcher diese Metalle die s. g. katalytischen Erscheinungen einleiten, u. a. Dann erörtern sie, wie diese Metalle auch wieder unter einander Verschiedenheiten zeigen, das Osmium sich seinem ganzen Verhalten nach zu den Metalloïden stellt, das Ruthenium nach seinen chemischen Eigenschaften und der Krystallform seines Oxydes dem Zinn verglichen werden kann, das Palladium in manchen Beziehungen dem Silber ähnelt, das Rhodium keinem anderen Metalle vergleichbar ist, das Platin viele Analogieen mit dem Golde zeigt, das Iridium nach seinem Widerstandsvermögen gegen chemische Agentien als das edelste der Metalle betrachtet werden könnte. Deville und Debray heben weiter hervor, welche Unvollständigkeiten die über diese Metalle bisher gewonnene Erkenntnifs noch bot, und sie gehen dann über zur Darlegung der von ihnen bezüglich der einzelnen Platinmetalle erhaltenen Resultate.

Das *Osmium* erhielten sie mit wesentlich anderen Eigenschaften, als früher für dieses Metall angegeben waren, in folgender Weise. Osmium-Iridium wird möglichst fein zertheilt mit der $5^1/_2$ fachen Menge Baryumhyperoxyd innigst gemengt, das Gemenge in einem gut verschlossenen irdenen

*) Ann. chim. phys. [3] LVI, 385 bis 497.

**) Dem Jahresber. f. Chemie u. s. w. für 1859 entnommen. *Kp.*

Tiegel während 1 bis 2 Stunden auf Silberschmelzhitze erhitzt, die resultirende schwarze Masse gröblich zertheilt in einer Glasretorte mit etwas Wasser und dann mit einer Mischung von 8 Th. Salzsäure und 1 Th. gewöhnlicher Salpetersäure übergossen, umgeschüttelt und destillirt, so lange in die (mit gröfster Sorgfalt abzukühlende) wohl angepafste Retorte osmiumsaure Dämpfe übergehen, die in die Vorlage übergegangene Flüssigkeit noch einmal mit gleicher Vorsicht destillirt und nun das Uebergehende in vorgeschlagener verdünnter Ammoniakflüssigkeit aufgefangen, das so erhaltene osmiumsaure Ammoniak mit Schwefelwasserstoff übersättigt, die das Schwefelosmium enthaltende Flüssigkeit längere Zeit zum Sieden erhitzt, und filtrirt. Das getrocknete Schwefelosmium (bei dem Trocknen bei allzu hoch gesteigerter Temperatur könnte dasselbe verbrennen) wird in einen innen glatten, aus Gaskohle gefertigten und mittelst eines eingeriebenen Deckels wohl verschliefsbaren Tiegel gebracht und in diesem, den man so in einen bedeckten irdenen Tiegel setzt dafs der Zwischenraum mit Sand ausgefüllt ist, während 4 bis 5 Stunden auf Nickelschmelzhitze erhitzt. Es bleibt reducirtes Osmium in leicht zertheilbaren Stückchen, von heller bläulicher Farbe als die des Zinks. In noch dichterem Zustand erhält man das Osmium durch Erhitzen desselben auf Rhodiumschmelzhitze; sein spec. Gew. ist dann = 21,3 bis 21,4. Solches Osmium ist geruchlos und läfst sich bis zur Schmelzhitze des Zinks erhitzen ohne osmiumsaure Dämpfe auszustofsen; aber in noch höherer Temperatur verbrennt es. Wird Osmium mit dem 7- bis 8fachen Gewicht Zinn in einem Kohletiegel zum lebhaften Rothglühen erhitzt, so löst es sich darin und scheidet sich bei langsamem Erkalten der Masse krystallinisch aus; nach Beseitigung des Zinns mittelst Salzsäure bleibt das Osmium zinnfrei als ein krystallinisches Pulver von grofser Härte. Schmilzt man in

gleicher Weise Osmium mit Zink zusammen und behandelt die entstehende Legirung mit Salzsäure, so bleibt auch die ganze Menge des Osmiums ungelöst, aber nun als amorphes, leicht entzündliches Pulver; verflüchtigt man hingegen das Zink aus dieser Legirung durch starkes Erhitzen und erhitzt dann noch den Rückstand in einem Kohletiegel vor einem Knallgasgebläse, welches Rhodium zum Schmelzen bringen kann, so erhält man metallisch glänzendes bläuliches, das Glas ritzendes Osmium, welches jedoch nicht zusammengeflossen sondern von Höhlungen durchzogen ist; das spec. Gewicht solchen Osmiums ist = 21,4. Aber bei einer noch höheren Temperatur, wie sie ein noch wirksameres Knallgasgebläse hervorbringt und bei welcher Ruthenium und Iridium schmelzen und Platin verdampft, verflüchtigt sich auch das Osmium, ohne dafs indessen Etwas auf ein Schmelzen desselben hinwiese (der Osmiumdampf ist entzündlich und Osmiumsäure bildet sich, deren Dampf auf die Augen in furchtbarer Weise einwirkt, so dafs der Versuch gröfste Vorsicht erheischt). — Die Darstellung der Osmiumsäure aus osmiumhaltigen Platinrückständen (welche verschiedene Osmiumverbindungen enthalten können) nach Fremy's Verfahren *) gelingt bald gut, bald weniger genügend. Im letz-

*) Fremy hatte 1854 (Compt. rend. XXXVIII, 1008) zur Darstellung der Osmiumsäure aus blättchenförmigen Platinrückständen das Verfahren angegeben, solche Rückstände in einem aus Töpfermasse oder besser aus Platin bestehenden Rohr bei Rothglühhitze zu erhalten, während mittelst eines Aspirators Luft (die zur Beseitigung organischer Materien vorher über mit Schwefelsäure benetzten Bimsstein streicht) durch das Rohr geleitet wird. Die aus dem Rohr austretenden Dämpfe von Osmiumsäure reifsen etwas Rutheniumoxyd mit sich, welches sich in dem kühleren Theile des Rohrs an einigen hineingelegten Porcellanstücken krystallinisch abscheidet, und verdichten sich in einigen vorgelegten Gefäfsen oder schliefslich in einer Kalilösung.

teren Falle empfiehlt sich das Verfahren, die osmiumhaltige Substanz mit dem 8- bis 10fachen Gewichte an Zink während mehrerer Stunden zum Rothglühen zu erhitzen, nach vollendeter Lösung des Osmiums in dem Zink die Legirung mit Salzsäure zu behandeln, und das dabei zurückbleibende, aus fein zertheiltem Osmium und einer Legirung von Iridium mit Zink bestehende Pulver (welches schon bei gewöhnlicher Temperatur Osmiumsäure bildet und gegen 400° hin sich unter Bildung von Osmiumsäure und Zinkoxyd entzündet) nach vorherigem Erhitzen zum Rothglühen (um seine Verbrennlichkeit zu vermindern) in der von Fremy vorgeschlagenen Weise zu rösten. Die bei Versuchen zur Bestimmung der Dampfdichte der Osmiumsäure erhaltenen Resultate wurden schon früher*) mitgetheilt.

Das *Ruthenium* ist nach dem Osmium das strengflüssigste Metall; es gelingt nur, kleine Quantitäten desselben in der heifsesten Stelle der Flamme eines Knallgasgebläses zum Schmelzen zu bringen. Bei dem Schmelzen des Rutheniums verflüchtigt sich etwas Rutheniumoxyd, welches einen an den der Osmiumsäure erinnernden Geruch hervorbringt und sich zu einem braunen Beschlage verdichtet. Das spec. Gewicht des geschmolzenen reinsten Rutheniums wurde = 11 bis 11,4 gefunden. Zur Darstellung dieses Metalls schmilzt man blätterige Platinrückstände (die hauptsächlich Osmium, Iridium und Ruthenium enthalten) mit dem 4- bis 5fachen Gewicht an Zink in einem in der angegebenen Weise (S. 80) geschützten Kohletiegel während einer Stunde bei Rothglühhitze zusammen, erhitzt dann noch während zwei Stunden zum Hellrothglühen bis kein Zinkdampf mehr in der Flamme bemerkbar ist, pulvert die in dem Kohletiegel rückständige poröse und

*) Diese Annalen CIV, 229 f.

leicht zerreibliche Masse auf das Feinste, beseitigt eine kleine Menge von unangegriffenen Blättchen mittelst Durchbeuteln des Pulvers durch Seide, mengt auf das Innigste 1 Th. des Pulvers mit 3 Th. Baryumhyperoxyd und 1 Th. salpetersaurem Baryt, erhitzt dieses Gemenge in einem irdenen Tiegel während einer Stunde zum Rothglühen, pulvert die resultirende schwarze zerreibliche Masse sorgfältigst und schüttet sie portionenweise in ein verschliefsbares, verdünnte Salzsäure (20 Th. Wasser und 10 Th. gewöhnliche Salzsäure) enthaltendes und in kaltem Wasser stehendes Glasgefäfs, setzt nach beendigter Reaction (die Operation mufs zur Beseitigung kleiner mit den sich entwickelnden Gasen entweichender Mengen Osmiumsäure unter einem gut ziehenden Schornstein vorgenommen werden) 1 Th. Salpetersäure und dann 2 Th. gewöhnliche concentrirte Schwefelsäure zu, verschliefst das Glasgefäfs mittelst eines eingeriebenen Stöpsels, schüttelt es stark und läfst den schwefelsauren Baryt sich absetzen, decantirt die Flüssigkeit und wascht den Niederschlag durch Decantiren aus, destillirt von den vereinigten Flüssigkeiten $^1/_4$ ihres Volumes ab (dieses Destillat ist stark osmiumhaltig und wird sogleich mittelst Ammoniak und Schwefelammonium gefällt), dampft die in der Retorte rückständige rothe Flüssigkeit auf ein kleines Volum ein, setzt dann 2 bis 3 Th. festes Chlorammonium und einige Cubikcentimeter Salpetersäure hinzu, und dampft bei einer 100° nicht viel übersteigenden Temperatur zur Trockne ein; der schwärzlich-violette krystallinische Rückstand wird mit wenig Wasser, das zur Hälfte mit Chlorammonium gesättigt ist, ausgewaschen bis die Waschflüssigkeit ungefärbt abläuft, und der schwarze Rückstand (rutheniumhaltiges Ammoniumiridiumchlorid) wird in einem Porcellantiegel langsam erhitzt bis er zu einer rothen Masse geworden ist (zweckmäfsig stellt man den Porcellantiegel in einen irdenen Tiegel und bringt in den Zwischen-

raum zwischen beiden einige Kohlenstücke); das so erhaltene Gemenge von Iridium mit Ruthenium wird mit dem 2fachen Gewichte salpetersaurem Kali und dem 1fachen Gewichte Kalihydrat im Silbertiegel während 1 bis 1½ Stunden zum Dunkelrothglühen erhitzt, die Masse mit Wasser behandelt und die sich bildende orangegelbe Lösung von ruthensaurem Kali durch einen mit einem Amianthpfropfen versehenen Trichter filtrirt; dann behandelt man diese Lösung mit Kohlensäure oder Salpetersäure, bis einige Blasen Kohlensäure, salpetrige Säure oder Stickoxyd entweichen und die gelbe Färbung vollständig verschwunden ist (die Flüssigkeit darf nicht den Geruch nach Osmiumsäure ausstofsen), glüht den entstandenen Niederschlag (Rutheniumoxyd, das mit etwas Kieselsäure verunreinigt ist) stark in einem aus Gaskohle gefertigten Tiegel *) und schmilzt es mit grofser Vorsicht vor dem Knallgasgebläse (man legt das Ruthenium in die Höhlung eines Stückes Kalk; enthält es noch Osmium, Chrom oder Kieselsäure, so verflüchtigen sich diese Verunreinigungen oder verbinden sie sich mit dem Kalk). — Für manche Sorten von Platinrückständen ist das von Fremy angegebene Verfahren zur Darstellung von krystallisirtem Rutheniumoxyd **) sehr anwendbar; für solche, die weniger Ausbeute bei dem Rösten geben, ist es vortheilhaft, sie mit dem 7- bis 8fachen

---

*) Enthält das Ruthenium Chromoxyd beigemengt, so wird dieses in dem Kohletiegel zu glänzendem, gut krystallisirtem Kohlenstoffchrom.

**) Vgl. die Anmerkung S. 81. Senarmont (Rammelsberg's neueste Forschungen in der krystallograph. Chemie, Leipzig 1857, S. 8) fand die Krystallform dieses Rutheniumoxyds quadratisch und der des Zinnsteins oder Rutils sehr nahe kommend; beobachtet wurde die Combination $\infty P . P . P \infty$; für P ist die Hauptaxe = 0,6686, die Neigung in den Endkanten = 121°52′, in den Seitenkanten = 86°48′.

Gewichte Zink zu behandeln, das überschüssige Zink in Salzsäure zu lösen, das rückständige Pulver im verschlossenen Tiegel zum Dunkelrothglühen zu erhitzen und es dann auf einem Platinblech liegend in einer Porcellanröhre bei Kupferschmelzhitze zu rösten. So dargestelltes, deutliche quadratische Krystalle bildendes Rutheniumoxyd ergab das spec. Gewicht 7,2 und 97,3 pC. Rutheniumoxyd, 0,7 oxydirtes Osmium, 1,0 oxydirtes Iridium und 1,0 oxydirtes Rhodium (die Analyse wurde ausgeführt durch Lösen des Oxyds in salpetersaurem Kali und Kalihydrat und Wiederholung dieser Behandlung bis keine Färbung mehr eintrat); es ergab nahezu die Zusammensetzung RuO_2 (gefunden wurden darin 77,7 pC. Metall; es berechnen sich 76,7) und das daraus bereitete, früher von Claus dargestellte Doppelsalz des Sesquichlorids mit Chlorkalium die Zusammensetzung $Ru_2Cl_3 + 2\,KCl$ (gefunden: 29,7 pC. Ru, 30,2 Cl und 40,0 KCl; berechnet 29,5 Ru, 29,6 Cl und 40,9 KCl). Das durch Rösten des Metalls an der Luft erhaltene Oxydul ergab die Zusammensetzung RuO (gefunden 85,9, berechnet 86,8 pC. Ru). Das aus dieser Verbindung abgeschiedene Metall hatte das spec. Gewicht 11,3; das spec. Gewicht des geschmolzenen Rutheniums betrachten Deville und Debray als das beste Criterium, ob dieses Metall frei von Iridium sei*). — Sie geben noch über die Legirungen des Rutheniums Folgendes an. Eine Legirung mit Zink, die bei fast vollständigem Verdampfen des mit Ruthenium zusammengeschmolzenen Zinks erhalten wird, bildet hexagonale Prismen, entzündet sich bei dem Erhitzen an der Luft und zeigt, doch nicht heftiges, Abbrennen; die Zusammensetzung dieser Legirung konnte wegen unzureichenden Materials nicht festgestellt werden. Schmilzt man in einem

*) Eine Legirung von 88,7 pC. Ruthenium mit 11,3 Iridium hat das spec. Gewicht 14.

Kohletiegel Ruthenium mit dem 10- bis 15fachen Gewichte Zinn bei Rothglühhitze zusammen und behandelt die erkaltete Masse mit Salzsäure, so bleibt eine Druse schöner würfelförmiger Krystalle, deren Zusammensetzung $RuSn_2$ ist (gefunden 33 pC. Ru und 67 pC. Sn; berechnet 31 und 69).

Das *Palladium* ist das leichtflüssigste unter den s. g. Platinmetallen; in den zum Schmelzen des Platins dienenden Oefen fliefst es mit Leichtigkeit; vor dem Knallgasgebläse, bei Iridiumschmelzhitze, auf Aetzkalk liegend verflüchtigt es sich unter Ausstofsung grüner Dämpfe, die sich zu einem bisterfarbigen, aus Metall und Oxyd bestehenden Staube verdichten. Nach dem Schmelzen bei Sauerstoffzutritt zeigt es wie das Silber die Erscheinung des Spratzens, aber da der von dem geschmolzenen Metall aufgenommene Sauerstoff erst im Augenblick des Erstarrens der äufsersten Schichte frei wird, so ist die Masse, bei äufserlich dichter Oberfläche, im Inneren blasig. Das Palladium ist bei niedriger Temperatur oxydirbarer als das Silber und stets oberflächlich mit einer dünnen Oxydschichte überzogen; von dieser Oxydschichte durch Erhitzen in einer reducirenden Flamme befreit und noch heifs erglüht es, wie Platin, in einem aus Luft und brennbarem Gas gemischten Gasstrom. Das spec. Gewicht des reinen gegossenen, nicht gehämmerten Metalls wurde = 11,4 bei 22°,5 gefunden. — Das Palladium löst sich in Zink, geht aber damit keine Verbindung nach bestimmten Proportionen ein; bei der Behandlung einer solchen Legirung bleibt reines Palladium ungelöst. Wird hingegen die durch Zusammenschmelzen von Palladium mit dem 6 fachen Gewicht an Zinn bei Rothglühhitze erhaltene Masse mit Salzsäure behandelt, so bleibt eine in feinen glänzenden Blättchen krystallisirte Verbindung von der Zusammensetzung Pd_3Sn_2 (gefunden 57,4 pC. Pd und 42,6 pC. Sn; es berechnen sich dieselben Zahlen); Silber und Kupfer geben in ganz ent-

sprechender Weise ähnlich aussehende und analog zusammengesetzte Verbindungen mit Zinn (für die Silberzinnlegirung wurden gefunden 73,7 pC. Ag und 26,3 pC. Sn, und nach Ag_3Sn_2 berechnen sich 73,3 und 26,7; für die Kupferzinnlegirung wurden gefunden 44,8 pC. Cu und 55,2 pC. Sn, und nach Cu_8Sn_2 berechnen sich 44,9 und 55,1).

Zur Darstellung des *Rhodiums* empfehlen Deville und Debray folgendes Verfahren. Dieses Metall ist namentlich in dem Niederschlage enthalten, welchen man in Platinfabriken durch Behandlung der Flüssigkeiten, aus welchen das Platin bereits ausgefällt ist, mit Eisen erhält. 1 Th. dieses Niederschlages wird mit 1 Th. Blei und 2 Th. Bleiglätte bei starker Rothglühhitze zusammengeschmolzen, die von anhängenden Substanzen sorgsam gereinigte reguliniche Masse (welche aufser Blei alle dem Blei an Oxydirbarkeit nachstehende Metalle aus jenem Niederschlage enthält) mit Salpetersäure, die mit einem gleichen Volume Wasser verdünnt ist, behandelt (es lösen sich mit dem Blei auch Kupfer und Palladium), die rückständige pulverige metallisch-aussehende Substanz wohl ausgewaschen mit dem 5 fachen Gewichte Baryumhyperoxyd innigst gemischt, das Gemenge in einem irdenen Tiegel während 1 bis 2 Stunden zum Rothglühen erhitzt, die resultirende Masse mit Wasser und dann mit Königswasser behandelt (hierbei entweicht viel Osmiumsäure), wenn die Flüssigkeit geruchlos geworden ist der darin enthaltene (durch frühere Wägung des Baryumhyperoxyds genau bekannte) Barytgehalt mittelst einer genau berechneten Menge Schwefelsäure ausgefällt, die nach Erhitzen bis zum Sieden filtrirte Flüssigkeit erst unter Zusatz von etwas Salpetersäure und dann unter Zusatz eines grofsen Ueberschusses von Chlorammonium eingedampft und bei 100° zur Trockne gebracht, der Rückstand mit concentrirter Chlorammoniumlösung gewaschen (diese entzieht den Rhodiumgehalt) bis die

ablaufende Flüssigkeit nicht mehr bemerkbar röthlich gefärbt ist, das Filtrat mit einem grofsen Ueberschufs von Salpetersäure (zur Zersetzung des Chlorammoniums) eingedampft, das zuletzt in einem Porcellantiegel zur Trockne gebrachte Rhodiumsalz mit etwas Schwefelammonium benetzt, mit dem 3- bis 4fachen Gewichte Schwefel gemengt und diefs Gemenge in dem bedeckten Porcellantiegel, den man in einen irdenen Tiegel setzt, so dafs der Zwischenraum mit Kohlenpulver ausgefüllt ist, zum Hellrothglühen erhitzt; es bleibt ein Rückstand von metallischem Rhodium, welches man nach längerem Kochen mit starkem Königswasser und dann mit concentrirter Schwefelsäure als nahezu rein betrachten kann. Ganz rein und mit den im Folgenden angegebenen Eigenschaften erhält man aber das Rhodium durch Zusammenschmelzen des in vorstehender Weise dargestellten Metalls mit dem 3- bis 4fachen Gewichte Zink bei schwacher Rothglühhitze unter Umrühren (in dem Augenblicke, wo die chemische Verbindung beider Metalle vor sich geht, entwickelt sich so viel Wärme, dafs ein Theil des Zinks sich verflüchtigen kann, und dann mufs der Tiegel sorgfältigst bedeckt gehalten werden), Behandeln der ausgegossenen und erkalteten Masse mit concentrirter Salzsäure, wo eine krystallinische Verbindung von Rhodium und Zink nach bestimmten Proportionen ungelöst bleibt, Lösen dieser Verbindung in Königswasser, Zusatz von Ammoniak zur Lösung bis zur Wiederauflösung des zuerst entstandenen Niederschlages, längeres Kochen und angemessenes Eindampfen dieser Flüssigkeit, wiederholtes Umkrystallisiren des so erhaltenen Claus'schen gelben Salzes Rh_2Cl_3, 5 NH_3 *), Glühen desselben mit

*) Claus hatte dieses Salz in seinen „Beiträgen zur Chemie der Platinmetalle" (Dorpat 1854) beschrieben; vgl. Jahresber. f. 1855, 433. Deville und Debray fanden die Zusammensetzung desselben bestätigt.

etwas Schwefel in einem Kohletiegel bei sehr starker Hitze, und Schmelzen des Rhodiums vor dem Knallgasgebläse auf Kalk, oder in den zum Schmelzen des Platins dienenden (vgl. unten) aus Kalk gefertigten Oefen. Das Rhodium schmilzt weniger leicht als das Platin, zeigt keine Flüchtigkeit, oxydirt sich aber höchst oberflächlich und zeigt die Erscheinung des Spratzens wie das Palladium. Ein gegossenes Stück Rhodium sieht oft bläulich aus. Durch Schmelzen auf Kalk von dem es stets begleitenden Silicium und von Osmium gereinigt zeigt es weniger weifse Farbe und Glanz als das Silber, etwa dasselbe Aussehen wie Aluminium, und ist es dehnbar und hämmerbar; das spec. Gewicht wurde für solches Rhodium = 12,1 gefunden. — Die schon erwähnte Verbindung des Rhodiums mit Zink nach festen Proportionen widersteht der Einwirkung der Salzsäure, färbt sich aber, wenn bei dieser Einwirkung auch die Luft Zutritt hat, deutlich röthlich; ihre Zusammensetzung ist $RhZn_2$ (gefunden 43,7 pC. Rh und 56,3 pC. Zn; berechnet 44,5 und 55,5). Durch Zusammenschmelzen von Rhodium mit Zinn und Behandeln der Masse mit Salzsäure erhält man eine ungelöst bleibende schwarze krystallinische Substanz von der Zusammensetzung RhSn (gefunden 46,8 pC. Rh, berechnet 46,9).

Das *Platin* ist nach dem Palladium das schmelzbarste der s. g. Platinmetalle. Weit und während längerer Zeit über seinen Schmelzpunkt erhitzt verflüchtigt es sich in bemerkbarer Weise. Gröfsere Massen Platins zeigen nach langem Schmelzen bei raschem Erstarren gleichfalls die Erscheinung des Spratzens. Zur Reinigung des Platins von Silicium und von Osmium dient am besten Schmelzen desselben in der Höhlung eines Kalkstücks. So gereinigtes Platin ist weifser als das gewöhnliche und sehr weich; das spec. Gewicht des geschmolzenen (nicht gehämmerten) Platins ist = 21,15; das geschmolzene Platin hat auch noch das Ver-

mögen, Gase an seiner Oberfläche zu verdichten und in einem ein brennbares Gas enthaltenden Gasstrom zu erglühen. — Schmilzt man Platin mit dem 6fachen Gewichte Zinn zusammen, läfst die Masse langsam erkalten und behandelt sie dann mit Salzsäure, so bleiben Drusen schöner Krystalle (Würfel oder Rhomboëder, deren Winkel nahe = 90° sind) von der Zusammensetzung Pt_2Sn_3 (gefunden 52,9 pC. Pt und 47,1 Sn; berechnet 52,6 und 47,4). Schmilzt man Platin mit überschüssigem Zink zusammen und behandelt diese Masse mit Salzsäure, so bleibt eine krystallinische Verbindung ungelöst, für welche Deville und Debray die Zusammensetzung Pt_2Zn_3 vermuthen (gewöhnlich enthält dieselbe etwas mehr, wohl in freiem Zustande beigemengtes, Platin).

Zur Reindarstellung von *Iridium* wird fein zertheiltes Osmium-Iridium, wie es bei der Behandlung von Platinrückständen mit Blei und Bleiglätte (vgl. S. 87) unangegriffen bleibt oder bei der Zertheilung solcher Rückstände mittelst Zink (vgl. S. 82) erhalten wird und durch Absieben durch Seide isolirt werden kann, mit dem 5fachen Gewichte Baryumhyperoxyd (oder dem 3fachen Gewichte Baryumhyperoxyd und dem 1fachen Gewichte salpetersaurem Baryt) innigst gemengt während einer Stunde im irdenen Tiegel zum Rothglühen erhitzt, die resultirende schwarze Masse durch lange fortgesetztes Kochen mit Königswasser von Osmiumsäure befreit, dann der (durch die vorausgegangenen Wägungen genau bekannte) Barytgehalt der Lösung durch eine genau zureichende Menge Schwefelsäure ausgefällt, das dunkelrothgelbe Filtrat nach Zusatz eines Ueberschusses von Salzsäure im Wasserbade eingedampft und gegen das Ende des Eindampfens ein grofser Ueberschufs von festem Chlorammonium zugefügt, der nicht mehr nach Säure riechende Rückstand erst mit concentrirter Chlorammoniumlösung (welche aufser den nicht der Platingruppe angehörigen Metallen auch

das Rhodium entzieht), bis dieselbe sich nicht mehr färbt, und dann mit verdünnterer solcher Lösung ausgewaschen, der Rückstand (Claus'sches rosenrothes Rutheniumsalz und hauptsächlich Ammoniumiridiumchlorid) getrocknet, bis zu beginnendem Rothglühen (so dafs die Ammoniumdoppelsalze vollständig, die Chlorverbindungen der Platinmetalle unvollständig zersetzt werden) erhitzt, die Reduction der Metalle in einem Wasserstoffstrom vollendet, der so erhaltene Metallschwamm, in welchem die Metalle nur mechanisch gemengt aber nicht legirt enthalten sind, mit Königswasser behandelt, welches einen manchmal vorkommenden Platingehalt vollständig, einen Osmiumgehalt nur theilweise auszieht, die mit Königswasser behandelte pulverförmige Metallmasse mit einem Gemenge von salpetersaurem Kali und Kalihydrat geschmolzen, das unangegriffen Bleibende sorgfältig ausgewaschen, in einem Kohletiegel zum Weifsglühen erhitzt wo es zusammenbackt, in einem Kalkgefäfse in einer Knallgasflamme, in welcher man den Sauerstoff vorherrschen läfst, bis zum Aufhören jeglichen Osmiumgeruchs stark erhitzt und dann, indem das Verhältnifs und die Zufuhr von Wasserstoff- und Sauerstoffgas in angemessener Weise geregelt wird, geschmolzen. Das so erhaltene Iridium ist rein weifs, polirtem Stahl ähnlich aussehend, in der Kälte spröde, bei Rothglühhitze etwas hämmerbar, von 21,15 spec. Gewicht. — Durch Zusammenschmelzen von Zinn mit einer Platin, Iridium und Rhodium enthaltenden Masse und Auflösen des überschüssigen Zinns in Salzsäure wurde ein schön-krystallinischer Rückstand erhalten, dessen Zusammensetzung, wenn Pt Platinmetall im Allgemeinen bedeutet, Pt_2Sn_3 (gefunden wurden darin 32,0 pC. Pt, 19,5 Ir, 1,2 Rh, 47,3 Sn). Schmilzt man Osmium-Iridium mit dem 5- bis 6fachen Gewicht Zinn, läfst die Legirung lange in einem Kohletiegel lebhaft-rothglühen und dann langsam erkalten, und behandelt sie nun mit Salzsäure, so

geht Zinn nebst Spuren von Iridium in Lösung und es bleibt ein (mittelst eines feinen Siebes zerlegbares) Gemenge von fein-pulverförmigem krystallinischem Osmium und einer grofse glänzende würfelförmige Krystalle bildenden Legirung, welche durch Königswasser nicht angegriffen wird und bei der Analyse (aller Zinngehalt verflüchtigt sich bei starkem Glühen in einem Schwefelwaserstoffstrom als Schwefelzinn) 43,4 pC. Iridium und 56,6 Zinn ergab, der Formel $IrSn_2$ am nächsten entsprechend (das Iridium war vielleicht rhodiumhaltig; für $IrSn_2$ berechnen sich 45,4 pC. Ir und 54,6 Sn). Eine in ähnlicher Weise zu erhaltende Legirung von Iridium und Zink ist nicht krystallinisch. Platin und Iridium vereinigen sich bei dem Schmelzen leicht zu Legirungen, welche selbst bei 20 pC. Iridiumgehalt noch hämmerbar und bearbeitbar sind aber gröfsere Starrheit besitzen als das reine Platin (iridiumhaltiges Platin, welches aus einer Lösung beider Metalle gefällt und dann nur nach dem Wollaston'schen Verfahren, ohne Schmelzung, zu einer compacten Metallmasse gemacht wurde, ist schon bei geringem Iridiumgehalt oft in Folge davon, dafs jene beiden Metalle weniger leicht an einander schweifsen, unganz) und durch Königswasser weit langsamer angegriffen werden.

Deville und Debray führen noch Einiges an über die Reinigungsmethoden, welchen man das natürliche Osmium-Iridium unterwerfen mufs um reines Material für die Bestimmungen des spec. Gewichts zu bekommen. Sie heben dann hervor, dafs die Platinmetalle in zwei Classen zerfallen, deren jede Glieder von demselben Aequivalentgewicht und nahezu demselben spec. Gewicht einschliefst:

	Sp. Gew.	Aeq. Gew.		Sp. Gew.	Aeq. Gew.
Ru	11,3		Os	21,4	
Rh	12,1	53	Ir	21,15	98,5
Pa	11,8		Pt	21,15	

und dafs die Schmelzbarkeit der Platinmetalle zunimmt in der Reihe :

Os; Ru; Ir; Rh; Pt; Pa.

Wir führen hier gleich auch an, welche Methoden Debray und Deville für die *Analyse von Platinerzen* anwenden. Diese enthalten *1*) Sand (Quarz, Zirkon, Chrom- und Titaneisen), *2*) Osmium-Iridium, *3*) Platin, Rhodium, Palladium und Iridium in Verbindung mit einander, *4*) Kupfer und Eisen, *5*) Gold und manchmal etwas Silber. Das Erz mufs natürlich so vorbereitet werden, dafs die von ihm genommenen Proben die Durchschnittszusammensetzung repräsentiren. — Zur Bestimmung des *Sandes* bringt man in einen irdenen Tiegel mit glatten, vorher mit geschmolzenem Borax überzogenen Wandungen 7 bis 10 Grm. reines gekörntes Silber, darauf 2 Grm. des Platinerzes und etwa 10 Grm. geschmolzenen Borax nebst 1 oder 2 Stückchen Holzkohle. Man erhitzt bis etwas über den Schmelzpunkt des Silbers, so dafs der Borax in vollständigen Flufs kommt und den im Platinerz enthaltenen Sand auflöst, läfst erkalten, isolirt die regulinische, alle Metalle des Platinerzes enthaltende Masse (zur vollständigen Befreiung derselben von den letzten fest anhängenden Mengen Borax kann man sie mit etwas verdünnter Flufssäure digeriren), trocknet sie und erhitzt sie bis zum schwachen Rothglühen; die Differenz zwischen dem Gewicht dieser Masse und dem des Silbers + des Erzes giebt die Menge des in dem letzteren enthalten gewesenen Sandes. — Zur Bestimmung des *Osmium-Iridiums* behandelt man 2 Grm. des Platinerzes mit (aus 2 Vol. reiner concentrirter Salzsäure auf 1 Vol. eben solche Salpetersäure bereitetem) Königswasser bei 70° bis zur vollständigen Auflösung des Platins in einem mit einem Trichter bedeckten Gefäfse und erneuert das Königswasser bis es sich auch bei 12- bis 15stündiger Ein-

wirkung nicht mehr färbt, decantirt die Lösung aufs Sorgfältigste von dem Ungelöstbleibenden (enthält die decantirte Flüssigkeit Flitter von Osmium-Iridium, so sind diese auf einem Filter zu sammeln und dem Ungelösten zuzufügen), wascht das letztere durch Decantiren vollständig aus, trocknet und wägt es; die Differenz zwischen diesem Gewicht und dem vorher bestimmten des Sandes giebt das Gewicht des Osmium-Iridiums. Man kann auch die bei der Bestimmung des Sandes erhaltene, von Sand freie regulinische Masse zur Bestimmung des Osmium-Iridiums verwenden, das darin enthaltene Silber in Salpetersäure lösen und den Rückstand (in welchem das Osmium-Iridium unverändert enthalten ist) in der eben angegebenen Weise behandeln. — Zur Bestimmung des *Platins und Iridiums* dampft man die durch Behandlung des Platinerzes mit Königswasser erhaltene Lösung bei niedriger Temperatur fast bis zur Trockne ein, behandelt den Rückstand mit etwas Wasser (in welchem sich Alles lösen mufs), setzt dem Volum nach zweimal so viel reinen Alkohol als Wasser zu und dann einen ziemlich grofsen Ueberschufs von reinem krystallisirtem Chlorammonium, erwärmt gelinde zur fast vollständigen Lösung des Chlorammoniums, rührt um und läfst 24 Stunden lang stehen, sammelt den das Platin und Iridium (doch nicht vollständig) enthaltenden Niederschlag auf einem Filter, wascht ihn mit 75grädigem Alkohol, trocknet und glüht ihn bei möglichst niedriger Temperatur (nach der Verbrennung des Filters bringt man in den Platintiegel wiederholt Stückchen Papier, die mit Terpentinöl befeuchtet sind, was die Reduction des Iridiumoxyds und die Austreibung der letzten Spuren Osmium bewirkt), erhitzt dann zum Weifsglühen bis das Gewicht sich nicht mehr ändert; das so erhaltene und gewogene Gemenge von Platin und Iridium wird mit (mit dem 4- bis 5fachen Gewichte Wasser) verdünntem Königswasser bei 40 bis 50°

behandelt, und dieses erneuert bis es sich nicht mehr färbt; das ungelöst Bleibende ist reines Iridium. Die von dem oben erwähnten, durch Chlorammonium bewirkten, Platin und Iridium enthaltenden Niederschlag abgegossene Flüssigkeit wird bis zum Auskrystallisiren eines grofsen Theils des Chlorammoniums eingedampft, nach dem Erkalten die Flüssigkeit auf ein Filter gegossen und auf diesem noch etwas platinhaltiges Ammoniumiridiumchlorid gesammelt, welches mit Chlorammoniumlösung und dann mit Alkohol gewaschen und in der vorstehenden Weise behandelt wird. — Die nach der Ausfällung des Platins und des Iridiums bleibende, Chlorammonium und Alkohol enthaltende Flüssigkeit, in welcher das *Palladium*, *Eisen und Kupfer* und auch das *Gold* und das *Rhodium* gelöst sind, wird von dem Alkohol durch Erwärmen, von dem Chlorammonium durch überschüssige Salpetersäure (welche dieses Salz zu Stickstoff und Chlorwasserstoff zersetzt) befreit, fast bis zur Trockne eingedampft, das Rückständige in einem gewogenen glasirten und verschliefsbaren Porcellantiegel vollends zur Trockne gebracht, mit concentrirtem wässerigem Schwefelammonium befeuchtet, und nach Zusatz von 2 bis 3 Grm. reinem Schwefelpulver und vollständigem Trocknen vorsichtig (der Porcellantiegel wird in einen bedeckten irdenen Tiegel gesetzt, so dafs zwischen beiden sich grobe Kohlenstücke befinden; das Erhitzen geschieht von oben anfangend) zum lebhaften Rothglühen erhitzt. Der gewogene Inhalt des Porcellantiegels, aus reducirtem Palladium, Schwefeleisen Fe_3S_4 und Schwefelkupfer Cu_2S, und Gold und Rhodium bestehend, wird mit etwas concentrirter Salpetersäure längere Zeit bei 70° digerirt, wo sich Palladium, Eisen und Kupfer auflösen; diese Lösung wird zur Trockne eingedampft und der Rückstand zum Dunkelrothglühen erhitzt; bei Behandlung der geglühten Masse mit nicht concentrirter Salzsäure bleibt das Palladium unge-

löst, während das Eisen- und das Kupferoxyd sich lösen; letztere Lösung wird bei 100° zur Trockne gebracht und der Rückstand mit wässerigem Ammoniak behandelt, wo Eisenoxyd ungelöst bleibt und das Chlorkupfer sich auflöst (das Kupfer in letzterer Lösung wird durch Concentriren derselben und Eindampfen nach Zusatz von überschüssiger Salpetersäure in salpetersaures Kupferoxyd und dieses durch Glühen in Kupferoxyd umgewandelt und als solches bestimmt). Der in Salpetersäure unlösliche Theil des Inhalts des Porcellantiegels (aus Gold und Rhodium bestehend) wird mit schwachem Königswasser behandelt, wo das Gold sich löst und das Rhodium ungelöst bleibt.

Nach dieser Methode haben Deville und Debray die Analysen verschiedener Platinerze ausgeführt, welche wir hier übergehen. Für technische Zwecke („Probiren der Platinerze") wenden sie folgendes Verfahren an.

Das *Gold* wird aus dem Platinerz durch wiederholte Behandlung mit kleinen Mengen siedenden Quecksilbers ausgezogen, und nach dem Abdestilliren des Quecksilbers aus dem flüssigen Amalgam gewogen. Dieses Verfahren giebt den Goldgehalt ziemlich genau, etwas zu klein; etwas zu grofs findet man ihn durch Behandeln des Platinerzes mit schwachem Königswasser, Eindampfen der Lösung und Glühen des Rückstandes. — Die Menge des *Sandes* wird so, wie S. 93 angegeben, bestimmt. — Zur Ermittelung des *Platingehaltes* schmilzt man 50 Grm. Platinerz mit 75 Grm. reinem Blei und 50 Grm. reinem, gut krystallisirtem Bleiglanz, setzt 10 bis 15 Grm. Borax zu, verstärkt das Feuer bis zu Silberschmelzhitze und erhält diese Temperatur, bis bei dem Umrühren mit einem Pfeifenstiel keine Platinkörner mehr wahrnehmbar sind; dann setzt man unter Verstärkung der Hitze 50 Grm. Bleiglätte allmälig, in dem Mafse als sie reducirt und schweflige Säure entwickelt wird, zu, läfst erkalten,

reinigt und wägt die (etwa 200 Grm. wiegende) regulinische Masse (welche die Platinmetalle mit Blei legirt und das Osmium-Iridium in ihren unteren Theil eingemengt enthält, während das Eisen und das Kupfer in die Schlacke gegangen sind), sägt von ihr etwa das untere Zehntheil ab, wägt das obere (etwa $^9/_{10}$ des ganzen Gewichtes der Masse betragende) Stück sammt den Sägespähnen, nimmt davon so viel, dafs diefs etwa den neunten Theil der ganzen regulinischen Masse beträgt, cupellirt diese Portion in der sogleich zu beschreibenden Weise und wägt das rückständige Platin nach dem Schmelzen desselben, und berechnet aus dieser Platinmenge die in der ganzen Menge des angewendeten Erzes enthaltene. Man kann auch den unteren Theil der metallischen Masse mit dem 10fachen Gewichte gewöhnlicher Salpetersäure, die man mit dem gleichen Volume Wasser verdünnt, in der Wärme behandeln bis alles Blei aufgelöst ist, und das ungelöst Bleibende (Osmium-Iridium und fein zertheiltes Platin) nach vorgängigem Trocknen und Wägen mit Königswasser zu sich lösendem Platin und unangegriffen bleibendem Osmium-Iridium zerlegen; aus dem Platingehalt dieser Portion ist dann wieder der der ganzen in Arbeit genommenen Menge Platinerz zu berechnen. Der so sich ergebende Platingehalt schliefst auch den an Iridium und Rhodium ein; vermindert man den ersteren um 4 pC., so hat man den wahren Platingehalt bis auf 1 oder 2 pC. genau.

Das Platin legirt sich, wenn frei von Eisen, sehr leicht mit dem Blei. Eine sehr harte und spröde, erst bei Silberschmelzhitze schmelzende Legirung enthält 78,3 pC. Platin und 21,7 Platin. Das mit Blei legirte Platin läfst sich in einer bis zur Temperatur der Goldproben geheizten Muffel leicht cupelliren; verstärkt man die Hitze bis zum Hellrothglühen, so bleibt das Platin in Form einer schwammigen, noch etwas Bleiglätte ausschwitzenden, nur noch 6 bis 7 pC.

Blei enthaltenden Masse zurück. Um das Platin auf trockenem Wege vollständig vom Blei zu trennen und es quantitativ zu bestimmen, lassen sich zwei Wege einschlagen. Entweder man setzt der Legirung aus Platin und Blei eine genau gewogene Menge Silber (etwa fünf- bis sechsmal so viel, als man Platin in der Legirung vermuthet) und dann, wenn nöthig, noch Blei zu, cupellirt bei Goldprobenhitze, und zieht von dem Gewicht des übrig bleibenden Metalls das des zugesetzten Silbers ab (eine kleine Fehlerquelle liegt darin, dafs sich immer etwas Silber verflüchtigt); Deville und Debray empfehlen, die Cupellation in einer Muffel vorzunehmen, welche von der Flamme eines Windofens geheizt wird, so dafs die Wände der Muffel nicht der Einwirkung der Coaksasche ausgesetzt sind und die Muffel auch bei sehr starkem Erhitzen viel länger aushält, und sie beschreiben einen nach diesem Princip construirten Muffelofen. Oder man cupellirt die Legirung aus Platin und Blei bis das Platin noch bleihaltig im festen Zustand rückständig bleibt, bringt diese Masse noch rothglühend auf der Kapelle vor ein Knallgasgebläse, in welchem man das Sauerstoffgas stark vorwalten läfst, wo das noch vorhandene Blei gröfstentheils in Bleioxyd verwandelt und von der Kapelle aufgesogen wird, und erhitzt zuletzt das Platin in der Höhlung eines Stückes Aetzkalk vor dem oxydirenden Knallgasgebläse langsam zum Verdampfen des noch rückständigen Blei's und dann zum Schmelzen des Platins; die geschmolzene Platinmasse wird nach dem Erkalten durch Kochen mit Salzsäure gereinigt und gewogen (in der mit dem Platin in Berührung gewesenen Schichte des Aetzkalks ist manchmal eine nicht unerhebliche Menge Platin in Form äufserst kleiner Kügelchen enthalten).

Bezüglich der *Analyse von Platinrückständen* empfehlen Deville und Debray für die bei der Behandlung von Platinerzen mit Königswasser ungelöst bleibenden (unlösliche

Rückstände) und für die nach vorgängiger Fällung des Platins und Palladiums aus der Lösung mittelst Eisen niedergeschlagenen Massen (niedergeschlagene Rückstände) folgende Methoden.

Die unlöslichen Rückstände enthalten alle Platinmetalle, namentlich aber Osmium-Iridium und Sand in sehr wechselnden Verhältnissen. Man schmilzt 50 Grm. Rückstand mit 150 bis 200 Grm. Bleiglätte und 50 bis 100 Grm. Blei (man legt das Blei in den Tiegel zu unterst, darauf das Gemenge von Platinrückstand mit Bleiglätte, zu oberst reine Bleiglätte) während einer halben Stunde bei Rothglühhitze unter zeitweisem Umrühren mit einem irdenen Stäbchen, nimmt den Tiegel aus dem Feuer und läfst ihn ruhig erkalten, und reinigt die regulinische Masse von Schlacken (die Bleiglätte wird vollständig entfernt durch mehrstündige Einwirkung heifser Essigsäure und Abbürsten). Diese Masse wird mit verdünnter Salpetersäure bei 100° bis zur vollständigen Auflösung des Blei's behandelt; aus der, auch das Palladium enthaltenden Lösung wird das Bleioxyd durch in kleinem Ueberschusse zugesetzte Schwefelsäure ausgefällt, bei einer zuletzt nicht 120° übersteigenden Temperatur fast zur Trockne eingedampft, das Rückständige mit Wasser behandelt und aus dieser Lösung das *Palladium* als Palladiumcyanür gefällt. Das bei der Einwirkung der Salpetersäure ungelöst Gebliebene wird mit siedendem, mit etwas Salpetersäure angesäuertem Wasser vollständig ausgewaschen, getrocknet und gewogen (Gewicht A), mit Königswasser behandelt, welches das Platin, etwas Iridium und Rhodium rasch auflöst, und das Gewicht des Unlöslichen (B) bestimmt; dieses ist *Osmium-Iridium.* Im Königswasser ist namentlich *Platin* gelöst, dessen Menge annähernd durch $A - B$ gegeben ist; genauer erhält man das Gewicht desselben und zugleich das des *Iridiums*, indem man in der S. 94 angegebenen Weise ein Gemenge

beider Metalle im fein zertheilten Zustande darstellt und das Platin aus demselben mittelst schwachen Königswassers auszieht. Auch die Bestimmung des *Rhodiums* nimmt man, wie bei der Analyse von Platinerzen S. 95 f. angegeben, vor. — Mit den *niedergeschlagenen Rückständen* verfahren Deville und Debray im Wesentlichen ebenso; doch schmelzen sie nur 10 Grm. derselben mit 10 bis 15 Grm. Blei und 30 bis 40 Grm. Bleiglätte. Die Lösung der resultirenden metallischen Masse in Salpetersäure enthält aufser Blei, welches sorgfältig als schwefelsaures Bleioxyd ausgefällt wird, *Palladium*, das man mittelst Cyanquecksilber als Palladiumcyanür niederschlägt, und *Rhodium*, welches durch Eindampfen der von dem Palladiumcyanür abfiltrirten Flüssigkeit und Reduciren des Rückstandes unter Zusatz von Schwefel in der S. 95 angegebenen Weise bestimmt wird. Das von Salpetersäure unangegriffen Gebliebene giebt an Königswasser *Platin* mit etwas *Iridium* und *Rhodium* ab, die nach den bereits angegebenen Verfahren bestimmt werden, und ungelöst bleibt ein namentlich aus *Iridium* mit etwas (wohl in den Flüssigkeiten, aus welchen die niedergeschlagenen Rückstände stammten, suspendirt gewesenem) *Osmium-Iridium* bestehender Rückstand. In der hauptsächlich aus Bleiglätte bestehenden Schlacke von der Schmelzung der Niederschläge finden sich das Eisen und das Kupfer, welches die letzteren enthielten. — Bezüglich der Resultate der Analysen einer gröfseren Zahl von Platinrückständen, welche Deville und Debray nach den hier angegebenen Methoden untersuchten, verweisen wir auf die Abhandlung.

Bezüglich der *Analyse des Osmium-Iridiums* heben Deville und Debray zunächst hervor, mit wie verschiedenen äufseren Eigenschaften (als dünne glänzende Blättchen oder hexagonale Prismen, als dichte rundliche Körner, als mit Höhlungen durchzogene Massen oder als äufserst feine

Blättchen) das Osmium-Iridium auftreten kann. Die dem Osmium-Iridium beigemengten Mengen Sand bestimmen sie zunächst in der S. 93 angegebenen Weise durch Schmelzen mit Borax und Silber. Für das Aufschliefsen des Osmium-Iridiums geben sie Wöhler's Verfahren (dasselbe mit seinem halben Gewichte Chlorkalium oder Chlornatrium gemengt bei schwachem Glühen mit feuchtem Chlorgas zu behandeln) dann vor Osann's und Claus' Verfahren (mit salpetersaurem Kali zu erhitzen) den Vorzug, wenn das Osmium-Iridium vollständig gepulvert ist. Als noch vortheilhafter aber empfehlen sie, das durch Glühen mit dem 6fachen Gewicht ganz reinen Zinks bis zur vollständigen Verflüchtigung des letzteren schwammförmig gemachte und nun leicht zum feinsten Pulver zerreibbare Osmium-Iridium *) durch Erhitzen mit dem 5fachen Gewichte Baryumhyperoxyd oder mit dem 3fachen Gewichte Baryumhyperoxyd und dem 1fachen Gewicht salpetersaurem Baryt aufzuschliefsen. Das Erhitzen des innigen Gemenges geschieht während 1 bis 2 Stunden in einem mit gut schliefsendem Deckel versehenem Silbertiegel; nach dem Erkalten läfst man durch Drücken des Tiegels die in demselben enthaltene Masse in eine geräumige Porcellanschale fallen, setzt (unter Vermeidung von Verlust durch Spritzen) Salzsäure und etwas Salpetersäure zu, erhitzt zum Kochen bis aller Geruch nach Osmiumsäure verschwunden ist **), dampft langsam und bei gemäfsigter Wärme zur Trockne

---

*) Durch Erhitzen solchen Osmium-Iridiums in einem Gefäfse aus Aetzkalk in einer oxydirenden (überschüssigen Sauerstoff enthaltenden) Gasflamme, nicht bis zum Schmelzen, bis alles Osmium verflüchtigt ist, läfst sich, aus dem Gewichtsverlust, der Osmiumgehalt annähernd bestimmen.

**) Das Osmium wird auch hier aus dem Verluste bestimmt; Deville und Debray halten diefs für sicherer, als etwa die Osmiumsäure aufzufangen und das Osmium direct zu bestimmen.

ein, behandelt den Rückstand in der Wärme mit Wasser und etwas Säure, und decantirt die Lösung von etwas Kieselsäure und unangegriffenem Osmium-Iridium (das Gewicht des letzteren wird bestimmt und in Rechnung gebracht). Aus der Lösung fällt man den (durch genaue Wägung des angewendeten Baryumhyperoxyds und salpetersauren Baryts bekannten) Barytgehalt durch eine genau berechnete Menge titrirter Schwefelsäure (ein ganz kleiner Ueberschufs derselben schadet nicht), fällt aus dem Filtrat das Iridium, das Ruthenium und das Platin mittelst Chlorammonium, reducirt diesen Niederschlag, zieht aus ihm das Platin mittelst verdünnten Königswassers aus und zerlegt den Rückstand durch Behandeln mit salpetersaurem Kali und Kalihydrat in (fast) unangegriffen bleibendes Iridium und sich lösendes Ruthenium; das Rhodium (ebenso etwa vorhandenes Eisen und Kupfer) ist in der Flüssigkeit, welche von dem mittelst Chlorammonium hervorgebrachten Niederschlage getrennt wurde, enthalten und wird daraus, wie S. 95 f. angegeben wurde, reducirt. — Bezüglich der Resultate, die bei den Analysen von Osmium-Iridium von verschiedenem Ursprung gefunden wurden, verweisen wir auf die Abhandlung.

Deville und Debray geben weiter an, welche Verfahren auf trockenem Wege sie für die *Gewinnung und Bearbeitung des Platins* ausfindig gemacht haben.

Schon gebrauchtes Platin befreien sie durch sehr schwaches Königswasser von Gold (welches als Löthmittel an das Platin gekommen sein kann), und von anderen oxydirbaren und flüchtigen Metallen (Eisen, Silicium, Blei, Silber, Osmium u. a.) durch Schmelzen in Gefäfsen aus Kalk, in der unten anzugebenden Weise.

Die Darstellung von Platin, welches für industrielle Zwecke als rein bezeichnet werden kann, gründet sich darauf,

dafs das Platin in Blei löslich, das Osmium-Iridium aber darin unlöslich ist. Anwesenheit von metallischem Eisen verhindert die Löslichkeit des Platins in Blei; defshalb nimmt man zum Schmelzen ein Gemenge von Blei und Bleiglanz, durch welchen letzteren vorhandenes Eisen als Schwefeleisen in die Schlacken übergeführt wird. — Für Operationen im Kleinen schmilzt man in einem Tiegel einige Kilogrm. Platinerz mit einem gleichen Gewichte Bleiglanz und etwas Glas oder besser einem Gemenge von Glas und Borax, erhitzt zum Hellrothglühen (Silberschmelzhitze) unter Umrühren mit einem eisernen Spatel (welcher aus dem Bleiglanz das zum Auflösen des Platins nöthige Blei ausscheidet) bis unter dem Druck des Spatels nur noch wenige Körner von Osmium-Iridium bemerkbar sind, giebt dann bei verstärkter Hitze Bleiglätte in den Tiegel bis sich keine schweflige Säure mehr entwickelt, läfst den Tiegel langsam erkalten, isolirt die regulinische Masse, sägt von ihr das untere, das Osmium-Iridium enthaltende Zehntheil ab (dieses giebt man bei einer neuen Operation wieder in den Tiegel), und cupellirt das obere Stück in der S. 98 angegebenen Weise, wo man zuerst bleihaltiges Platin und sodann durch stärkeres Erhitzen desselben in Kalk in einer mit Sauerstoff gespeisten Gasflamme reines Platin erhält. Für Operationen im Grofsen empfehlen Deville und Debray die Anwendung eines Schmelzofens, dessen Sohle wie bei einem Kupolofen eine Höhlung hat, welche, wenn man 100 Kilogrm. Platinerz auf einmal bearbeiten will, etwa eine Räumlichkeit von 50 Liter haben mufs; man verfährt im Wesentlichen wie bei den Arbeiten im Kleinen.

Dadurch, dafs man aus einem Platinerz von passend gewählter Zusammensetzung die darin enthaltenen oxydirbaren und flüchtigen Bestandtheile beseitigt, erhält man Legirungen von Platin mit Iridium und Rhodium, welche

starrer sind und durch chemische Agentien weniger angegriffen werden, als reines Platin; man braucht hierzu das Platinerz nur in einem aus Aetzkalk gefertigten Ofen unter Zusatz von Aetzkalkstücken (damit der eigentliche Ofen weniger angegriffen werde) zu schmelzen, und das erhaltene Metall zu weiterer Feinung ebenso noch ein- oder zweimal zu schmelzen. Um Legirungen von bestimmter Zusammensetzung zu erhalten, kann man auch ein Platinerz, dessen Analyse vorliegt, mit der angemessenen Menge Osmium-Iridium oder Platinrückständen von bekannter Zusammensetzung zusammenschmelzen.

Bezüglich der Apparate und Heizvorrichtungen, deren sich Deville und Debray für die hier besprochenen Versuche bedienten und die sich ohne Abbildungen nicht wohl in genügenderer Weise beschreiben lassen, bemerken wir nur Folgendes. — Zur Hervorbringung von Nickelschmelzhitze in Gebläseöfen feuern diese Chemiker mit solchen Fragmenten von Gaskohle, die für das Schneiden und die Verwendung zu galvanischen Elementen zu hart sind; solche Kohle ist zwar schwer entzündlich, brennt aber dann sehr heftig, und da sie keine Asche giebt, so werden die Tiegel nicht angegriffen. — Zur Hervorbringung stärkerer Hitze dient eine von Leuchtgas und Sauerstoffgas, zur Hervorbringung der stärksten Hitze eine von Wasserstoffgas und Sauerstoffgas gegebene Flamme. Diese trifft von oben auf das zu Erhitzende, z. B. einen aus Aetzkalk gefertigten, mit einem conischen Stück Aetzkalk zugedeckten Tiegel, welcher in einem gleichfalls aus Aetzkalk gefertigten hohlen Cylinder, dem Ofen, steht. Der Aetzkalk giebt hierfür insofern ein sehr geeignetes Material ab, als er ein sehr schlechter Wärmeleiter ist, Wärme und Licht sehr gut zurückstrahlt, ferner Eisen, Kupfer, Silicium u. a. zu schmelzbaren und von

ihm aufsaugbaren Verbindungen umwandelt. Die Gase werden durch concentrische Röhren, die mit Gasometern in Verbindung stehen, zugeleitet; der Sauerstoff mufs in dem Gasometer unter einem Druck von 3 bis 4^{cm} Quecksilberhöhe stehen. Der Ofen besteht 1) aus einer oberen dicken Kalkplatte mit einer Durchbohrung, in welche (bis etwa in die Mitte der Platte) sich das die Gase zuführende Röhrensystem (das Löthrohr) von oben einsteckt, 2) aus einem hohlen Kalkcylinder (dem eigentlichen Ofenraum) und 3) aus einer Untersatzplatte, welche oben 4 radiale Vertiefungen hat um der Flamme und den Verbrennungsproducten Abzug zu geben; alle Theile des Ofens sind mit weichem Eisendraht umstrickt. Oder es kann, für das Schmelzen gröfserer Platinmassen, auch das Zwischenstück fehlen, und der Ofen sich aus der oberen etwas und der unteren stark ausgehöhlten Kalkplatte (letztere Höhlung ist dann der Schmelzraum) zusammensetzen. — Schmilzt man Platin oder ein Platinerz, so regulirt man den Zutritt der Gase so, dafs die höchste Temperatur entsteht, vermindert zuletzt den Gaszuflufs und läfst das reducirende Gas vorherrschen, wo der von dem geschmolzenen Platin aufgenommene Sauerstoff unter Aufkochen der Metallmasse zur Verbrennung kommt. Das geschmolzene Platin läfst sich in Formen aus Gufseisen, die mit Graphit ausgeschmiert sind, oder aus Gaskohle oder Aetzkalk giefsen (die intensive Glühhitze blendet stark). Die Röhren und Hähne, welche die Gase zuleiten, müssen natürlich sehr weit sein; übrigens scheinen sich Vorrichtungen zum Schmelzen des Platins nach dem hier angegebenen Princip in jeder Gröfse construiren zu lassen (Deville und Debray schmolzen in Einer Operation und zwar innerhalb $^3/_4$ Stunden bis gegen 12 Kilogrm. Platin). Hierfür läfst sich Leuchtgas als Brennmaterial anwenden; die zur Schmelzung von 1 Kilogrm. Platin nöthige Sauerstoffmenge ist, je nach der Reinheit des Metalls, 60 bis

100 Liter Sauerstoffgas, und die für die vollständige Bearbeitung von 1 Kilogrm. Platinerz nöthige 600 bis 900 Liter; das Sauerstoffgas wird durch Glühen von Braunstein in eisernen Quecksilberflaschen dargestellt. — Bezüglich der Hitze, welche sich in solchen Oefen mit Gas- und Sauerstofffeuerung hervorbringen läfst, bemerken wir noch Folgendes. Kohle und Kalk in Berührung mit einander vertragen diese Hitze nicht lange; der Kalk wird desoxydirt, stöfst dann in der Kälte den Geruch nach Wasserstoffgas aus, und brennt oft bei dem Eintauchen in Wasser. Bei der stärksten Hitze des Knallgasgebläses, und wenn man den Sauerstoff in der Flamme etwas vorherrschen läfst, kocht das in einer Kalkhöhlung erhitzte Silber wie Quecksilber und verflüchtigt es sich zu Oxyddämpfen, die sich zu einem hellgelben Beschlage verdichten.

Untersuchungen aus dem academischen Laboratorium in Marburg.

XIII. Ueber die Umwandlung der Weinsäure und Aepfelsäure in Bernsteinsäure;

von *Rudolf Schmitt*,
Assistent am chemischen Laboratorium.

Wenn man nach Kolbe (diese Annalen CXIII, 314) die Bernsteinsäure als ein Derivat von 2 Atomen Kohlensäure betrachtet, in welcher 2 von den 4 aufser dem Radical befindlichen Sauerstoffatomen durch das zweiatomige Aethylen

vertreten sind, so liegt die Vermuthung nahe, dafs die Aepfelsäure und Weinsäure, die sich bei *gleicher Sättigungscapacität* nur durch den Mehrgehalt von 2 resp. 4 Sauerstoffatomen von der Bernsteinsäure unterscheiden, zu derselben in gleicher Beziehung stehen möchten, wie die Milchsäure und Glycerinsäure zu der von einem Atom Kohlensäure derivirenden Propionsäure; d. h. dafs die Aepfelsäure Oxybernsteinsäure und die Weinsäure Dioxybernsteinsäure sei, wie die folgenden Formeln veranschaulichen :

$$\underbrace{HO . (C_4H_5)[C_2O_2]O}_{\text{Propionsäure}} \qquad \underbrace{2\,HO . (C_4H_4)''\begin{pmatrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{pmatrix}O_2}_{\text{Bernsteinsäure}}$$

$$\underbrace{HO . \left(C_4\left\{\begin{matrix}H_4\\HO_2\end{matrix}\right.\right)[C_2O_2]O}_{\substack{\text{Oxypropionsäure}\\\text{(Milchsäure)}}} \qquad \underbrace{2\,HO . \left(C_4\left\{\begin{matrix}H_3\\HO_2\end{matrix}\right.\right)''\begin{pmatrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{pmatrix}O_2}_{\substack{\text{Oxybernsteinsäure}\\\text{(Aepfelsäure)}}}$$

$$\underbrace{HO . \left(C_4\left\{\begin{matrix}H_3\\HO_2\\HO_2\end{matrix}\right.\right)[C_2O_2]O}_{\substack{\text{Dioxypropionsäure}\\\text{(Glycerinsäure)}}} \qquad \underbrace{2\,HO . \left(C_4\left\{\begin{matrix}H_2\\HO_2\\HO_2\end{matrix}\right.\right)''\begin{pmatrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{pmatrix}O_2}_{\substack{\text{Dioxybernsteinsäure}\\\text{(Weinsäure).}}}$$

Von dieser Betrachtungsweise ausgehend habe ich vielfache Versuche angestellt, der Weinsäure 4 und der Aepfelsäure 2 Atome Sauerstoff zu entziehen und so dieselben durch einen einfachen Reductionsprocefs direct in Bernsteinsäure zu verwandeln. Diese Umwandlung ist mir nun schliefslich mittelst desselben Agens, wodurch Lautemann (diese Annalen CXIII, 217) die Milchsäure in Propionsäure übergeführt hat, nämlich durch Jodwasserstoffsäure, vollkommen gelungen.

Besonders leicht geht dieselbe bei der Aepfelsäure vor sich. Sättigt man nämlich sehr concentrirte wässerige Jodwasserstoffsäure mit reiner Aepfelsäure und erhitzt die Mischung in einer hermetisch verschlossenen Glasröhre 6 bis 8 Stunden lang im Oelbade auf 130° C., so enthält die

intensiv dunkel gefärbte Flüssigkeit eine grofse Menge ausgeschiedenes Jod, und bei dem Erkalten bekleiden sich die Wände der Röhre mit einer Menge von Krystallen. Beim nachherigen Oeffnen derselben findet keine bemerkbare Gasentwickelung statt. Die ausgeschiedenen Krystalle sind durch Jod verunreinigte Bernsteinsäure. Dieselben wurden abfiltrirt, darauf in einer Retorte mit Wasser so lange gekocht, bis keine Joddämpfe mehr fortgingen und die Flüssigkeit farblos geworden war, und diese schliefslich im Wasserbade eingedampft. Der Rückstand wurde durch Auswaschen mit wenig kaltem Aether auf einem bedeckten Filter vom letzten Rest Jod vollständig befreit und die ungelöst gebliebene, weifse krystallinische Masse aus heifsem Wasser umkrystallisirt. Die Form und das chemische Verhalten dieser Krystalle stimmen mit der Bernsteinsäure völlig überein. In einer Röhre erhitzt sublimiren sie vollständig und die Dämpfe reizen stark zum Husten. Die neutrale Ammoniakverbindung erzeugt mit Eisenchlorid einen Niederschlag von der Farbe des bernsteinsauren Eisenoxyds. Ihr Schmelzpunkt liegt genau bei 180° C. Bei der Analyse der bei 100° C. getrockneten Substanz wurden folgende Zahlen erhalten :

0,4405 Grm. mit Kupferoxyd und zuletzt im Sauerstoffstrom verbrannt gaben 0,657 Grm. Kohlensäure und 0,2061 Grm. Wasser = 40,6 pC. Kohlenstoff und 5,1 pC. Wasserstoff.

	Berechnet		Gefunden
C_8	48	40,7	40,6
H_6	6	5,1	5,1
O_8	64	54,2	—
	118	100,0.	

Diese Umwandlung der Aepfelsäure in Bernsteinsäure wird durch folgende Gleichung ausgedrückt :

$$2\,HO\,.\left(C_4\left\{\begin{matrix}H_3\\HO_2\end{matrix}\right.\right)''\left(\begin{matrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{matrix}\right)O_2 + 2\,HJ = 2\,HO\,.(C_4H_4)''\left(\begin{matrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{matrix}\right)O_2 + 2\,HO + 2\,J.$$

Bei der Umwandlung der *Weinsäure* in Bernsteinsäure ist darauf zu achten, dafs die in einer starken Glasröhre hermetisch eingeschlossene, mit Jodwasserstoff gesättigte, wässerige Säurelösung im Oelbade 6 bis 8 Stunden nicht stärker als bis auf 120° C. erhitzt wird, da sich bei höherer Temperatur eine so grofse Menge gasförmiger, secundärer Producte bilden, dafs dadurch die Röhre unfehlbar unter heftiger Explosion zertrümmert wird. Da die Weinsäure in Wasser viel schwerer löslich ist, als die Aepfelsäure, so krystallisirt die aus der Weinsäurelösung gebildete Bernsteinsäure nicht wie im vorigen Fall beim Erkalten der erhitzten Flüssigkeit aus, und man mufs daher den ganzen Inhalt der Röhre, in welcher sich auch viel Jod ausgeschieden hat, unter Zusatz von viel Wasser und unter Erneuerung desselben sehr lange in einer Retorte kochen, bis alles Jod und die unzersetzte Jodwasserstoffsäure entfernt sind. Ich habe zuletzt die beinahe farblose Lösung im Wasserbad zur Trockne verdampft und aus dem Rückstand den letzten Rest Jod, wie bei der Aepfelsäure, durch Aether entfernt. Die so dargestellte Bernsteinsäure mufs durch öfteres Umkrystallisiren aus heifsem Aether von noch beigemengter Weinsäure befreit werden, von welcher letzteren Aether nur sehr wenig löst.

Die zu der Analyse benutzte Menge der so gewonnenen Säure, die alle Eigenschaften der Bernsteinsäure besitzt, war aus Wasser umkrystallisirt und bei 100° C. getrocknet.

0,1735 Grm. Substanz, wie oben verbrannt, gaben 0,259 Kohlenoxyd und 0,0805 Wasser = 40,7 pC. Kohlenstoff und 5,2 pC. Wasserstoff.

	Berechnet		Gefunden
C_8	48	40,7	40,7
H_6	6	5,1	5,2
O_8	64	54,2	—
	118	100,0.	

Diese Reduction der Weinsäure zu Bernsteinsäure findet in folgender Gleichung ihren Ausdruck :

$$\underbrace{2\,HO\,.\left(C_4\left\{\begin{matrix}H_2\\HO_2\\HO_2\end{matrix}\right.\right)''\left(\begin{matrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{matrix}\right)O_2}_{\text{Weinsäure}}+4\,HJ=\underbrace{2\,HO\,.(C_4H_4)''\left(\begin{matrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{matrix}\right)O_2}_{\text{Bernsteinsäure.}}+4HO+4J.$$

Wenn man erwägt, dafs obige Umwandlung der Aepfelsäure und Weinsäure in die Bernsteinsäure unter denselben Verhältnissen und durch das nämliche Agens erfolgt, wodurch die Oxypropionsäure zu Propionsäure wird, so gewinnt dadurch meines Erachtens die Annahme einen hohen Grad von Wahrscheinlichkeit, dafs jene eben solche Derivate der Bernsteinsäure seien, wie die Milchsäure als Abkömmling der Propionsäure erkannt ist, und somit bestätigen meine Versuche die Bd. CXIII, S. 316 von Kolbe in gleichem Sinn ausgesprochene Vermuthung.

Es möge hier noch bemerkt werden, dafs ganz ähnliche Beziehungen, wie ich bei der Bernsteinsäure, Aepfelsäure und Weinsäure nachgewiesen habe, wahrscheinlich auch einerseits zwischen der Salicylsäure, Morinsäure und Gallussäure und andererseits zwischen der Phenylsäure, Oxyphensäure und Pyrogallussäure bestehen, in dem Sinne, wie folgende Formeln aussprechen :

$$\underbrace{HO\,.\,C_{12}H_5O}_{\text{Phenylsäure}} \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix}C_{12}H_5O\\HO\end{matrix}\right\}C_2O_4}_{\text{Salicylsäure}}$$

$$\underbrace{HO\,.\,C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\HO_2\end{matrix}\right\}O}_{\text{Oxyphenylsäure (Oxyphensäure)}} \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix}C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\HO_2\end{matrix}\right\}O\\HO\end{matrix}\right\}C_2O_4}_{\text{Oxysalicylsäure (Morinsäure)}}$$

$$\underbrace{HO\,.\,C_{12}\left\{\begin{matrix}H_3\\HO_2\\HO_2\end{matrix}\right\}O}_{\text{Dioxyphenylsäure (Pyrogallussäure)}} \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix}C_{12}\left\{\begin{matrix}H_3\\HO_2\\HO_2\end{matrix}\right\}O\\HO\end{matrix}\right\}C_2O_4}_{\text{Dioxysalicylsäure (Gallussäure).}}$$

Schon die mehrfache auffallende Aehnlichkeit, welche die drei Glieder jeder dieser beiden Reihen unter sich, sowohl in den Eigenschaften, wie auch in dem chemischen Verhalten zeigen, macht es mehr als wahrscheinlich, dafs sie näher mit einander verwandt sind, als man bislang vermuthet hat. Die durch obige Formeln ausgedrückte Betrachtungsweise bringt sie, wie mir scheint, in die einfachste Verbindung mit einander. Ich bin eben mit Versuchen beschäftigt, das Bestehen dieses Zusammenhanges experimentell zu constatiren.

Marburg, den 10. März 1860.

Ueber die Anwendung der Schiefswolle zum Filtriren starker Säuren, leicht zersetzlicher Flüssigkeiten u. dgl.;

von *Rud. Boettger.*

Angeregt durch eine Bemerkung der Redaction des in Berlin erscheinenden *polytechnischen Intelligenz-Blattes* in Nr. 4 auf Seite 30, finde ich mich zugleich veranlafst, meine Erfahrungen bezüglich der Anwendung der schon seit einer Reihe von Jahren von mir benutzten Schiefswolle zum Filtriren starker Säuren und ähnlicher ätzend und scharf wirkender, defsgleichen leicht sich zersetzender Stoffe hiermit der Offentlichkeit zu übergeben. Da die Schiefswolle bekanntlich ein Product der Aufeinanderwirkung von starken Säuren ist, und, regelrecht bereitet, meinen Erfahrungen

zufolge, *aufser vom Essigäther, fast von keinem einzigen, wenn auch noch so kräftig wirkenden Agens, bei mittlerer Temperatur, im mindesten angegriffen wird,* so kann dieselbe den Chemikern, den Apothekern, so wie überhaupt den Verfertigern chemischer Producte, in allen den Fällen, wo es sich um die Filtration von concentrirten Säuren, von durch organische Stoffe leicht zersetzbaren Flüssigkeiten u. s. w. handelt, nicht genug und zwar *als ein ganz ausgezeichnetes Filtrirmaterial* empfohlen werden. Aufser der von oben gedachter Redaction empfohlenen Anwendung zur Trennung des Chlorsilbers von starker, durch Silbernitrat chlorfrei gemachter Salpetersäure, habe ich die Schiefswolle als Filtrirmaterial (indem man dieselbe in Form eines Pfropfes locker in den Trichterhals einschiebt) besonders in folgenden Fällen mehrfach mit grofsem Nutzen in Anwendung gebracht : Beim Abfiltriren der rauchenden concentrirten Schwefelsäure von dem darin nach und nach sich abgesetzten Selenschlamm; bei der Trennung der krystallisirten Chromsäure von der schwefelsauren Mutterlauge; beim Filtriren einer concentrirten Lösung von übermangansaurem Kali, respective Trennung derselben von dem darin suspendirten Mangansuperoxyd. Ja selbst zum Filtriren von concentrirten Aetzlaugen und von Königswasser habe ich die Schiefswolle als geeignet gefunden. Die bisher zu ähnlichen Zwecken in Anwendung gebrachten *Granaten*, ferner der *Asbest*, das *Glaspulver* u. dgl. sind der gelockerten faserigen Schiefswolle in dieser Hinsicht *bei weitem nachzusetzen.*

Einige Zinnoxydulsalze;

von *E. Lenfsen.*

Die Verbindungen des Zinnoxyduls mit den Säuren SbO_5, AsO_5 und PO_5 waren bis dahin noch nicht dargestellt und untersucht worden. Es erschien mir von Interesse, das Verhalten des Zinnoxyduls zu diesen Säuren, namentlich den beiden erstgenannten, kennen zu lernen, da durch die Einwirkung desselben als energisches Reductionsmittel gegenüber der Antimon- und Arsensäure die Möglichkeit zur Bildung der Suboxyde dieser Metalle gegeben war.

1) Verbindungen des Zinnoxyduls mit der Phosphorsäure. — Mischt man eine neutrale Lösung des Zinnchlorürs mit einer schwach angesäuerten Lösung des gewöhnlich phosphorsauren Natrons, so erhält man unter allen Verhältnissen einen voluminösen weifsen Niederschlag, sowohl wenn das phosphorsaure Natron, als auch wenn die Zinnlösung vorherrscht. Dieser Niederschlag wird auch in allen Fällen schon nach kurzer Zeit feinkörnig krystallinisch, und setzt sich ähnlich der phosphorsauren Ammon-Magnesia fest an die Wände des Gefäfses an.

Die auf diese Art dargestellten Zinnverbindungen haben nicht immer die gleiche Zusammensetzung. Fügt man zur Lösung des phosphorsauren Natrons überschüssige Zinnsalzlösung, so erhält man ein Doppelsalz des Zinnphosphats mit Einfach-Chlorzinn. Verfährt man umgekehrt, so erhält man phosphorsaures Zinnoxydul. Das erstere Salz hat die Formel $3\,SnO, PO_5 + SnCl + 2$ aq. und wurde auf folgende Weise dargestellt: Eine ziemlich concentrirte Zinnchlorürlösung wurde mit einer phosphorsauren Natronlösung versetzt, welche mit Essigsäure deutlich angesäuert worden war. Die Zinnsalzlösung war in starkem Ueberschufs vorhanden. Der nach Verlauf einer Stunde abgeschiedene schwere körnige Nieder-

schlag wurde abfiltrirt und mit wenig Wasser ausgewaschen, sodann an der Luft getrocknet.

Die Analyse dieser sowie aller anderen Zinnverbindungen wurde nach folgenden einfachen Methoden vorgenommen: Zur Bestimmung der Phosphorsäure wurde eine abgewogene Probe in Salzsäure gelöst, mit Salpetersäure das Zinnoxydul in Oxyd übergeführt, mit Ammon neutralisirt und mit Hülfe von Schwefelammonium in alkalische Lösung gebracht. In dieser wurde die Phosphorsäure mit Magnesiamixtur ausgefällt. — Zur Zinnbestimmung wurde eine abgewogene Probe des Präparats in Salzsäure gelöst, mit wenig Tartarus natr. und dann mit doppelt-kohlensaurem Natron im Ueberschufs versetzt. Zu dieser klaren alkalischen Zinnoxydullösung fügte man etwas Stärkelösung und bestimmte das Zinn titrirend mittelst Jodlösung. — Zur Chlorbestimmung wurde eine abgewogene Probe mit reinem kohlensaurem Natron längere Zeit gekocht, alles auf $^1/_4$ Liter gebracht, sodann filtrirt. Vom Filtrat wurde ein Theil abgemessen, mit Salpetersäure neutralisirt, mit chromsaurem Kali versetzt und das Chlor mit Silberlösung gemessen.

Das obige Doppelsalz ergab bei der Analyse folgende Resultate:

2,7420 Grm. in Salzsäure zu $^1/_4$ Liter gelöst: 10 CC. = 15,6 CC. Jodlösung (100 Cl = 0,933 Jod) = 70,00 pC. SnO.

50 CC. gaben 0,1614 2 MgO, PO_5 = 18,82 pC. PO_5.

1,7890 Grm. mit kohlensaurem Natron zu $^1/_4$ Liter gebracht. 30 CC. = 6,3 CC. $^1/_{10}$ Normalsilberlösung = 10,70 pC. ClH.

	berechnet		erhalten
4 SnO	268	69,70	70,00
PO_5	71	18,46	18,82
ClH	36,5	9,49	10,70
HO	9	2,35	—
	384,5	100,00.	

Das Doppelsalz von phosphorsaurem Zinnoxydul mit Zinnchlorür stellt ein schweres weifses Pulver dar, was durch den atmosphärischen Sauerstoff nicht verändert wird. Bei 100° C. verliert dasselbe einen Theil des Krystallwassers (1,4 pC.). Durch Behandlung mit Wasser, selbst heifsem, wird es nicht zersetzt, nur eine Spur Salzsäure geht in Lösung über.

Wird eine concentrirte Lösung des gewöhnlichen phosphorsauren Natrons mit Essigsäure angesäuert, sodann mit wenig Zinnsalzlösung versetzt, so erhält man einen voluminösen weifsen Niederschlag, der aber schon nach kurzer Zeit krystallinisch wird. Derselbe wurde abfiltrirt, mit kaltem Wasser ausgewaschen und lufttrocken untersucht.

1,8068 Grm. zu $^1/_4$ Liter in Salzsäure gelöst : 10 CC. erforderten 7,5 CC. Jodlösung (Titer : 100 CC. = 1,1924 Jod) = 65,30 pC. SnO.

50 CC. gaben 0,1564 Grm. $2\,MgO, PO_5$ = 27,68 pC. PO_5.

	berechnet		erhalten
5 SnO	335	65,30	65,30
$2\,PO_5$	142	27,66	27,68
4 HO	36	7,04	—
	513	100,00.	

Die Verbindung besitzt demnach die Formel :

$$3\,SnO, PO_5 + \left.\begin{matrix}2\,SnO\\HO\end{matrix}\right\} PO_5 + 3\text{ aq.}$$

Dieselbe stellt ein in Wasser unlösliches Pulver dar, was selbst durch Erhitzen bis 100° unverändert bleibt. Bei Glühhitze zerfällt dasselbe in Phosphorsäure und Zinnsäure, unter Ausscheidung von metallischem Zinn.

2) Verbindungen des Zinnoxyduls mit der Arsensäure. — Wird das arseniksaure Kali in essigsaurer Lösung mit überschüssiger Zinnsalzlösung versetzt, so resultirt ein fein

krystallinischer Niederschlag von analoger Zusammensetzung wie das Phosphorsäuresalz.

1,7980 Grm. in Salzsäure zu 1/4 Liter gelöst : 10 CC. = 9,2 CC. Jodlösung (Titer : 100 CC. = 0,933 Jod) = 62,95 pC. SnO.

50 CC. mit Salpetersäure oxydirt, mit Ammon und Schwefelammonium im Ueberschufs versetzt. Aus der ganz klaren Lösung der Sulfide wurde die Arsensäure mittels Magnesiamixtur gefällt*). 0,1610 Grm. bei 100^0 getrocknete arsensaure Ammonmagnesia = 27,10 pC. AsO_5.

2,2575 Grm. der Verbindung mit kohlensaurem Natron ausgekocht, filtrirt und das Filtrat auf 1/4 Liter gebracht : 50 CC. erforderten mit Salpetersäure neutralisirt, mit chromsaurem Kali versetzt 11,5 CC. 1/10 Normalsilberlösung = 9,29 pC. ClH.

	berechnet		erhalten
4 SnO	268	62,54	62,95
AsO_5	115	26,84	27,10
ClH	36,5	8,52	9,29
HO	9	2,10	—
	428,5	100,00.	

Das Salz hat demnach die Formel 3 SnO, AsO_5 + SnCl + 2 aq. Es ist in seinem Aeufseren und seinem Verhalten zu vielen Reagentien nicht zu unterscheiden von der analogen Phosphorverbindung. Beim Erhitzen unter Luftabschlufs zersetzt es sich plötzlich unter Ausstofsen weifser Dämpfe, indem zugleich ein prächtiger Arsenspiegel an den Wandungen

*) Dafs aus der Lösung des AsS_5 in AmS durch Magnesia die Arsensäure ausgefällt wird, dürfte für die analytische Chemie von Belang sein, zumal da nach meinen Erfahrungen die Antimonsäure unter denselben Umständen mit Magnesia keine Fällung veranlafst.

des Gefäfses entsteht. Vergeblich suchte ich die Gegenwart des Arsensuboxyds bei diesem Procefs zu beweisen. Die zersetzte Masse mit verdünnter Natronlauge ausgewaschen, der Rückstand mit Salzsäure ausgekocht, filtrirt, war im Filtrat kein Arsen nachweisbar, was letzteres hätte der Fall sein müssen, wenn Arsensuboxyd zugegen gewesen, da dieses durch Salzsäure in $AsCl_3$ und As zerfällt. An offener Luft erhitzt zersetzt sich die Verbindung unter Verbreitung eines betäubenden Arsengeruchs.

Wird die essigsaure concentrirte Lösung des arsensauren Kali's mit Zinnsalzlösung in geringer Menge versetzt, so erhält man das neutrale arsensaure Zinnoxydul als einen voluminösen flockigen Niederschlag.

0,7155 Grm. (lufttrocken) in Salzsäure zu $^1/_4$ Liter geöst : 50 CC. gaben 0,1060 Grm. arsensaure Ammonmagnesia (100°) = 44,80 pC. AsO_5.

1,3680 Grm. zu $^1/_4$ Liter gelöst : 10 CC. = 7,2 CC. Jodlösung (100 CC. = 0,7080 Jod) = 49,16 pC. SnO.

	berechnet		erhalten
2 SnO	134	50,18	49,16
AsO_5	115	43,04	44,80
2 HO	18	6,78	—
	267	100,00.	

Das Salz besitzt demnach die Formel $2\,SnO, AsO_5 + 2$ aq. Beim Erhitzen verwandelt sich dasselbe unter Erglühen in AsO_3 und $2\,SnO_2$. Eine Spur Arsen setzt sich als Spiegel ab.

3) Verbindungen des Zinnoxyduls mit der Antimonsäure. — Antimonsaures Kali wurde in die überschüssige, mit Essigsäure angesäuerte Lösung von Zinnsalz gegossen, der flockig-weifse Niederschlag abfiltrirt, mit kaltem Wasser ausgewaschen und lufttrocken untersucht.

0,7288 Grm. zu $^1/_4$ Liter in Salzsäure gelöst : 50 CC. = 10,5 CC. Jodlösung (100 CC. = 1,1925 Jod) = 45,33 pC. SnO.

0,4957 Grm. in Salzsäure gelöst, mit unterschwefligsaurem Natron (nach Vohl), Zinn und Antimon getrennt. Das Antimon als SbO_4 gewogen = 0,2622 Grm. = 55,64 pC. SbO_5.

Es stimmen diese Zahlen am nächsten mit der Formel 2 SnO, SbO_5, welche 45,3 pC. SnO und 54,7 pC. SbO_5 verlangt.

Das antimonsaure Zinnoxydul ist ein leicht zersetzliches Salz; die warm bereitete salzsaure Lösung desselben wird durch Schwefelwasserstoff orangefarben gefällt, ein Zeichen, dafs sich das Salz vollständig in zinnsaures Antimonoxyd umgesetzt hat. Das trockene antimonsaure Zinnoxydul wird durch Schwefelwasserstoff schwarzbraun gefärbt.

Bei den Zinnoxydulsalzen der Arsen- und Antimonsäure zeigt sich das Verhältnifs zwischen Säure und Base dergestalt, dafs wenn zur vollständigen Oxydation des Zinnoxyduls den Säuren Sauerstoff entzogen wird, letztere geradezu in die entsprechenden Oxyde zurücktreten, wonach die neuen Salze AsO_3, 2 SnO_2 und SbO_3, 2 SnO_2 entstehen. Verbindungen von höherem Zinnoxydulgehalt scheint die Arsen- und Antimonsäure nicht einzugehen. Die Doppelverbindung von 3 SnO, AsO_5 mit SnCl + 2 aq. enthält in diesem Sinne allerdings überschüssiges Zinnoxydul. Durch Erhitzen dieser Verbindung aber fand zwar eine Reduction der Arsensäure über AsO_3 hinaus statt, jedoch konnte das Vorhandensein des Arsensuboxyds nicht nachgewiesen werden, obwohl der zugleich auftretende betäubende Knoblauchgeruch die Gegenwart desselben vermuthen liefs.

Neue Silberoxydulsalze.

Verschiedene Versuche, die ich im Anschlufs an meine früheren Beobachtungen*) über die Bildung des Silberoxyduls vornehmen liefs, haben folgende Resultate ergeben :

Molybdänsaures Silberoxydul, $\dot{A}g\ddot{M}o^{2}$, dargestellt und analysirt von Herrn **Rautenberg**, bildet ein schweres, schwarzes, stark glänzendes Krystallpulver, bestehend aus scharf ausgebildeten regulären Octaëdern. Von Salpetersäure wird es unter Entwicklung von Stickoxydgas aufgelöst; Kalilauge entzieht ihm die Molybdänsäure und hinterläfst schwarzes Silberoxydul. Von verdünntem Ammoniak wird es nicht zersetzt. Es bildet sich schon bei gewöhnlicher Temperatur, wenn man über das neutrale gelbe molybdänsaure Silberoxyd reines Wasserstoffgas leitet. Allein die Umwandlung geht auf diese Weise nur unvollständig vor sich und man erhält es nur amorph. Rein und krystallisirt erhielt es Herr **Rautenberg**, als er das Oxydsalz in mäfsig starkem Ammoniak bis zur Sättigung auflöste und in diese Lösung durch ein Rohr mit enger Mündung das Wasserstoffgas einleitete. Die Reduction beginnt schon bei gewöhnlicher Temperatur, indem sich die Flüssigkeit anfangs braun färbt; aber viel rascher erfolgt sie, wenn man letztere bis ungefähr 90° erwärmt. Das Silber wird dann als Oxydulsalz vollständig und krystallinisch ausgefällt. Steigt die Temperatur darüber, so kann sich dem Product Oxydsalz beimengen oder das Silber bis zu Metall reducirt werden. Die schönsten Krystalle pflegen sich an der Mündung der Gasröhre zu bilden.

---

*) Diese Annalen XXX, 1 u. CI, 368.

Die Analyse geschah durch Auflösen in Salpetersäure, Fällung des Silbers als Chlorsilber und des Molybdäns als Molybdänsulfid, welches durch Erhitzen in Wasserstoffgas in MoS^2 verwandelt wurde. Drei Analysen ergaben :

	I.	II.	III.	Theorie
Silber	59,66	58,81	58,69	59,36
Molybdän	24,50	25,78	25,96	25,26
Sauerstoff	15,84	15,41	15,35	15,37.

Wolframsaures Silberoxydul, $\dot{A}g\ddot{W}^2$, von Demselben dargestellt und analysirt, bildet ein schwarzes, krystallinisch schimmerndes Pulver, in welchem man unter dem Mikroscop Krystalle mit anscheinend rhombischen Flächen erkennt. Salpetersäure scheidet daraus unter Auflösung des Silbers gelbe Wolframsäure ab. Kalilauge zieht daraus die Säure aus, unter Abscheidung von schwarzem Silberoxydul. Seine Darstellung geschieht ganz auf dieselbe Weise wie die des Molybdänsalzes. Schon bei gewöhnlicher Temperatur, in Wasser zertheilt, wird das weifse neutrale wolframsaure Silberoxyd durch eingeleitetes Wasserstoffgas in schwarzes Oxydulsalz verwandelt. Auch hier wird das Silberoxyd zu Metall reducirt, wenn man während der Einleitung des Gases die ammoniakalische Lösung zum Sieden erhitzt.

Die Analyse geschah einfach durch Behandlung des Salzes mit Salpetersäure, Bestimmung der abgeschiedenen Wolframsäure und Fällung des Silbers als Chlorsilber. Gefunden wurden :

	I.	II.	Theorie
Silberoxydul	49,08	48,84	49,15
Wolframsäure	49,10	50,10	50,85
	98,18	98,94	100,00.

Chromsaures Silberoxydul erhielt Herr Rautenberg als schwarzes amorphes Pulver, als er durch eine Lösung von chromsaurem Silberoxyd in Ammoniak Wasserstoffgas leitete. Die Reduction findet schon bei gewöhnlicher Temperatur

statt. Das Salz konnte aber nicht rein erhalten werden, es enthielt stets metallisches Silber beigemengt. Noch unter 50° wird es vollständig zu Metall reducirt. Mit concentrirter Salpetersäure wird das schwarze Salz sogleich roth und löst sich dann auf. Mit verdünnter Säure dagegen löst es sich mit grüner Farbe auf, indem das Silberoxydul die Chromsäure zu Oxyd reducirt.

Die Auflösung von *arseniksaurem Silberoxyd* in Ammoniak wird durch arsenikfreies Wasserstoffgas braun gefärbt und scheidet, wiewohl erst nach sehr langem Hindurchleiten, ein schwarzes Pulver ab, das nicht näher untersucht wurde, weil es in zu kleiner Menge entsteht.

Arseniksaures und gelbes phosphorsaures Silberoxyd, mit einer Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul übergossen, werden augenblicklich in schwarzgraue Pulver verwandelt, die nach der Untersuchung des Herrn Traun Gemenge von Silberoxydul mit metallischem Silber sind. *Oxalsaures Silberoxyd* wird durch Eisenvitriollösung sogleich zu metallischem Silber reducirt. Chlorsilber wird dadurch nicht verändert.

Nach Dr. Geuther's Beobachtung wird Kupferoxydulhydrat, mit salpetersaurem Silberoxyd übergossen, sogleich schwarz, offenbar in Folge der Bildung von Silberoxydul. Derselbe fand, dafs, wenn man in eine *verdünnte* Silberlösung ganz wenig Kupferoxydul einträgt und erwärmt, sich letzteres wirklich auflöst und dafs darauf nach kurzer Zeit sich aus der Flüssigkeit metallisches Silber in glänzenden Krystallblättchen abscheidet. Nach Demselben wird Chlorsilber leicht zu Metall reducirt, wenn man es mit einer etwas alkalischen Lösung von schwefligsaurem Natron, der man ein wenig Salmiak zugemischt hat, einige Zeit kocht.

W.

Ueber zusammengesetzte Aether des Glycols;

von *Lourenço* *).

Die Untersuchungen von Wurtz über die zweiatomigen Alkohole haben dargethan, dafs diese Verbindungen auf 2 Mol. Wasser, $\left.\begin{matrix}H_2\\H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$, bezogen werden müssen, in welchen 2 At. Wasserstoff durch einen zweiatomigen Kohlenwasserstoff von der Form C_nH_{2n} ersetzt sind; die zwei anderen Wasserstoffatome können durch die Radicale einbasischer Säuren oder einbasischer Alkohole ersetzt werden, wo zusammengesetzte Aether des Glycols entstehen. Man kann diese Aether auf verschiedene Art erhalten; das folgende Verfahren ist für die zusammengesetzten Aether mit Säureradicalen das am leichtesten auszuführende.

Zusammengesetzte Aether mit Einem Radical. — Man erhält sie leicht, indem man äquivalente Mengen der Säure und Glycol in einem zugeschmolzenen Rohr gegen 200° erhitzt; der Vorgang, bei welchem sie sich bilden, ist, wenn R das Säureradical bedeutet, ausgedrückt durch die Gleichung :

$$\left.\begin{matrix}\mathrm{C}_2H_4\\H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2 + \left.\begin{matrix}R\\H\end{matrix}\right\}\Theta = \left.\begin{matrix}\mathrm{C}_2H_4\\R\\H\end{matrix}\right\}\Theta_2 + H_2\Theta.$$

Einige Aether, welche ich hier kurz beschreiben will, wurden in dieser Weise dargestellt, welche sie sehr rein ergiebt.

Einfach-essigsaurer Glycoläther $\left.\begin{matrix}\mathrm{C}_2H_4\\\mathrm{C}_2H_3\Theta\\H\end{matrix}\right\}\Theta_2$. — Aequivalente Mengen Glycol und reine Essigsäure wurden einen Tag lang in einem zugeschmolzenen Rohr gegen 200° erhitzt.

---

*) Compt. rend. L, 91.

Nach dieser Zeit wurde das Rohr geöffnet, sein Inhalt der Destillation unterworfen und das über 180° Uebergehende besonders aufgefangen. Die Analyse und die Untersuchung der Eigenschaften der so erhaltenen Flüssigkeit ergab, dafs dieselbe der von Atkinson in anderer Art dargestellte einfach-essigsaure Glycoläther war.

Einfach-buttersaurer Glycoläther. — Nach demselben Verfahren wie die vorhergehende Verbindung dargestellt, siedet diese Aetherart gegen 220°. Sie ist eine farblose ölige Flüssigkeit, welche auf Papier einen ziemlich lange dauernden Fettflecken macht; sie ist unlöslich in Wasser, nach allen Verhältnissen löslich in Alkohol und in Aether, ziemlich deutlich nach Buttersäure riechend. Die Analysen dieser Flüssigkeit entsprachen der Formel $C_6H_{12}O_3 = \left.\begin{matrix} C_2H_4 \\ C_4H_7O \\ H \end{matrix}\right\} O_2$.

Einfach-valeriansaurer Glycoläther zeigt, auf dieselbe Weise dargestellt, grofse Aehnlichkeit mit der vorhergehenden Verbindung bezüglich der physikalischen Eigenschaften, riecht aber nach Valeriansäure. Er ist farblos, ölartig, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und in Aether; er siedet gegen 240°. Seine Formel ist $C_7H_{14}O_3 = \left.\begin{matrix} C_2H_4 \\ C_5H_9O \\ H \end{matrix}\right\} O_2$.

Behandelt man Benzoësäure in derselben Weise mit einem Ueberschusse von Glycol, so bildet sich der von Wurtz dargestellte zweifach-benzoësaure Glycoläther, was vielleicht darauf beruht, dafs die Benzoësäure in dem Glycol schmilzt und sich dann im Ueberschusse gegen die sie zunächst berührende Flüssigkeit befindet, und dafs der so entstehende zweifach-benzoësaure Glycoläther durch überschüssiges Glycol nicht verändert wird.

Aether mit zwei Atomen desselben Säureradicals. — Aether von dieser Art sind durch Wurtz bei Einwirkung von Aethylen-

bromür auf Silbersalze erhalten worden. Sie bilden sich auch bei Einwirkung des Aethylenbromürs auf in verdünntem Alkohol gelöste Kalisalze, aber in Folge einer durch das dem Alkohol beigemischte Wasser bewirkten Spaltung wird das Product theilweise zersetzt.

Die Aether mit zwei Atomen desselben Säureradicals bilden sich sehr leicht bei der Einwirkung überschüssiger Säure auf das Glycol oder auf den Aether mit nur Einem Atom des Radicals derselben Säure. Die Bildung erfolgt in dem letzteren Falle langsamer, weil das bereits mit einem Säureradical verbundene Glycol zu dem zweiten Säureradical viel weniger Verwandtschaft hat. Ich habe in dieser Weise den schon von Wurtz erhaltenen zweifach-essigsauren Glycoläther und die folgende Aetherart dargestellt.

Zweifach-valeriansaurer Glycoläther. — Er ist eine gegen 255° siedende, ölartige, in Wasser unlösliche, in Alkohol und in Aether lösliche Flüssigkeit. Er ist seinen äufseren Eigenschaften nach den vorhergehenden Verbindungen sehr ähnlich. Seine Analyse führte zu der Formel $\mathrm{C_{12}H_{22}O_4} = \left.\begin{matrix}\mathrm{C_2H_4} \\ 2\,\mathrm{C_5H_9O}\end{matrix}\right\}\mathrm{O_2}$.

S. g. gemischte Aetherarten mit zwei verschiedenen Säureradicalen. — Die Aether dieser Art bilden sich gleichfalls in der eben angegebenen Weise, durch Behandlung von Glycolätherarten mit Einem Säureradical mit einer anderen Säure. Der Vorgang läfst sich, wenn man mit R und R′ die zwei Säureradicale bezeichnet, ausdrücken durch die Gleichung :

$$\left.\begin{matrix}\mathrm{C_2H_4} \\ \mathrm{R} \\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\mathrm{O_2} + \left.\begin{matrix}\mathrm{R'} \\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\mathrm{O} = \left.\begin{matrix}\mathrm{C_2H_4} \\ \mathrm{R} \\ \mathrm{R'}\end{matrix}\right\}\mathrm{O_2} + \mathrm{H_2O}.$$

Auf diese Art habe ich dargestellt den schon von Simpson durch Behandlung des buttersauren Silbers mit essigsalzsaurem Glycol (Chloracetin) erhaltenen essigbuttersauren Glycoläther und den essigvaleriansauren Glycoläther.

Der *essigvaleriansaure Glycoläther* ist eine ölartige farblose, neutral reagirende, in Wasser unlösliche, in Alkohol und in Aether lösliche Flüssigkeit, die gegen 230⁰ siedet und bei der Analyse die Zusammensetzung $C_9H_{16}O_4 = \left.\begin{matrix} C_2H_4 \\ C_2H_3O \\ C_5H_9O \end{matrix}\right\} O_2$ ergab.

Alle diese Aether sind ohne Zersetzung destillirbar; sie erleiden bei der Einwirkung des Wassers eine ähnliche Zersetzung, wie die zusammengesetzten Aetherarten des Aethylalkohols und die entsprechenden Glycerinverbindungen, indem sie sich zu Alkoholen und Säuren oder zu intermediären Verbindungen spalten. Dieser letztere Umstand erklärt die Bildung des einfach-essigsauren Glycoläthers im mehr oder weniger reinen Zustand bei der Einwirkung des Aethylenbromürs auf essigsaures Kali, das in verdünntem Alkohol gelöst ist. Die zweifach-essigsaure Aetherart wird durch die Einwirkung des Wassers theilweise zersetzt, und das so erhaltene Product zeigt, je nach der Stärke des Alkohols und der Dauer der Operation, wechselnde Zusammensetzung.

Die Kalisalze anderer fetter Säuren werden durch Aethylenbromür schwieriger zersetzt, in Folge dessen dafs sie in verdünntem Alkohol nur wenig löslich sind. Das Endresultat ist indessen analog, wie das im Vorhergehenden angegebene.

Ueber die Einwirkung der Chlorverbindungen einatomiger organischer Radicale auf das Glycol und seine zusammengesetzten Aether;

von *Demselben* *).

Das Acetylchlorür und das Butyrylchlorür wirken bei gewöhnlicher Temperatur mit grofser Heftigkeit auf das Glycol ein, unter Entwickelung von Chlorwasserstoffsäure und Verflüchtigung eines Theils des angewendeten Chlorürs; mischt man aber jene Substanzen in einer kalt gehaltenen Glasröhre, so kann man diese zuschmelzen bevor noch die Einwirkung beginnt. Die Producte, welche man bei Anwendung von Acetylchlorür und nach mehrstündigem Erhitzen der Glasröhre im Wasserbad erhält, sind Wasser und eine klare chlorhaltige Flüssigkeit von gröfserem spec. Gewicht als das des Wassers, welche alle Eigenschaften des von Simpson dargestellten essigsalzsauren Glycoläthers (des Chloracetins) besitzt. Die Analysen dieser Flüssigkeit entsprachen der Formel $C_4H_7\Theta_2Cl = \left\{\begin{matrix} \left.\begin{matrix} C_2H_4 \\ C_2H_3\Theta \end{matrix}\right\}\Theta \\ Cl \end{matrix}\right.$. Die zwei Phasen der Einwirkung lassen sich ausdrücken durch die Gleichungen :

$$1)\quad \left.\begin{matrix} C_2H_4 \\ H_2 \end{matrix}\right\}\Theta_2 + 2\ C_2H_3\Theta Cl = \left\{\begin{matrix} \left.\begin{matrix} C_2H_4 \\ C_2H_3\Theta \end{matrix}\right\}\Theta \\ Cl \end{matrix}\right. + C_2H_4\Theta_2 + HCl;$$

$$2)\quad HCl + \left.\begin{matrix} C_2H_4 \\ H_2 \end{matrix}\right\}\Theta_2 + C_2H_4\Theta_2 = \left\{\begin{matrix} \left.\begin{matrix} C_2H_4 \\ C_2H_3\Theta \end{matrix}\right\}\Theta \\ Cl \end{matrix}\right. + H_4\Theta_2.$$

Mischt man die genannten Substanzen bei gewöhnlicher Temperatur und läfst den sich bildenden Chlorwasserstoff weggehen bevor man die Röhre schliefst und erwärmt, so erhält man aufser den eben genannten Producten auch den

---

*) Compt. rend. L, 188.

zuerst von Atkinson dargestellten einfach-essigsauren Glycoläther; die zweite der eben aufgestellten Gleichungen geht dann über in:

$$\left.\begin{matrix}C_2H_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_2 + C_2H_4O_2 = \left.\begin{matrix}C_2H_4\\C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}O_2 + H_2O.$$

Die Aether des Glycols mit Einem Säureradical geben bei der Behandlung mit dem Chlorür desselben oder eines anderen Säureradicals einen anderen Aether, welcher zwei Radicalatome — desselben Radicals oder zweier verschiedener Radicale — enthält, eine Chlorverbindung von der Formel $\begin{matrix}\left.\begin{matrix}C_2H_4\\R\end{matrix}\right\}O\\Cl\end{matrix}$ und Wasser. Die Einwirkung geht vor sich zwischen 2 Aeq. des Aethers und 1 Aeq. des Chlorürs und verläuft, wie die vorstehend besprochene, in zwei Phasen:

$$1)\quad \left.\begin{matrix}C_2H_4\\R\\H\end{matrix}\right\}O_2 + R'Cl = \left\{\begin{matrix}\left.\begin{matrix}C_2H_4\\R\end{matrix}\right\}O\\Cl\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}R'\\H\end{matrix}\right\}O;$$

$$2)\quad \left.\begin{matrix}C_2H_4\\R\\H\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}R'\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C_2H_4\\R\\R'\end{matrix}\right\}O_2 + H_4O_2.$$

Diefs geht aus folgenden, in Wurtz' Laboratorium angestellten Versuchen hervor.

Aequivalente Mengen Acetylchlorür und einfach-essigsaurer Glycoläther wurden in einer am Einen Ende verschlossenen Glasröhre zusammengebracht; die Mischung erhitzte sich stark und die Einwirkung begann bei gewöhnlicher Temperatur; die Röhre wurde, nachdem sie erkaltet und vor der Lampe zugeschmolzen worden war, während eines Tages im Wasserbade erwärmt. Bei dem nachherigen Oeffnen der Röhre strömte kein Gas aus und die destillirte Flüssigkeit schied sich in zwei Schichten; die obere war Wasser; die untere, welche wenig löslich in Wasser war, wurde mit kaltem Wasser rasch gewaschen, mittelst Chlorcalcium getrocknet und der fractionirten Destillation unterworfen, wo sie hauptsächlich in zwei Portionen, eine bei

140 bis 150° übergehende und eine bei 180 bis 188° übergehende zerlegt wurde. Die zwichen 140 und 150° siedende Substanz wurde nach ihren Eigenschaften und ihrer Zusammensetzung als essigsalzsaurer Glycoläther erkannt. Die zwischen 180 und 188° siedende Flüssigkeit zeigte die Eigenschaften und die Zusammensetzung des zweifach-essigsauren Glycoläthers; ihre Analyse führte zu der Formel $C_6H_{10}\Theta_4 = \left.\begin{matrix}C_2H_4\\(C_2H_3\Theta)_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$.

Nach diesen Untersuchungen läfst sich die Einwirkung des Acetylchlorürs auf den einfach-essigsauren Glycoläther in folgender Weise ausdrücken :

$$2\left\{\begin{matrix}C_2H_4\\C_2H_3\Theta\\H\end{matrix}\right\}\Theta_2 + C_2H_3\Theta, Cl = \left.\begin{matrix}C_2H_4\\(C_2H_3\Theta)_2\end{matrix}\right\}\Theta_2 + \left\{\begin{matrix}C_2H_4 & \\ C_2H_3\Theta & \Theta\\ & Cl\end{matrix}\right. + H_2\Theta.$$

Als einfach-essigsaurer Glycoläther und Butyrylchlorür in derselben Weise, wie eben angegeben, behandelt wurden, gingen bei der fractionirten Destillation zwei Flüssigkeiten, eine bei 145 bis 150° und eine bei 208 bis 215° siedende über. Die erstere ergab die Zusammensetzung und die Eigenschaften des essigsalzsauren Glycoläthers; die Analyse der zweiten Flüssigkeit, eines neutralen, in Wasser wenig löslichen, alle Eigenschaften des essigbuttersauren Glycoläthers zeigenden Körpers, ergab die Formel :

$$C_8H_{14}\Theta_4 = \left\{\begin{matrix}C_2H_4\\C_4H_7\Theta\\C_2H_3\Theta\end{matrix}\right\}\Theta_2.$$

Die Einwirkung läfst sich also in einer der eben gegebenen Formel ganz entsprechenden Weise ausdrücken.

Bei diesen beiden Operationen bildet sich eine gewisse Menge freier Säure, in Folge der Zersetzung des Ueberschusses des angewendeten Chlorürs durch das bei dem Vorgang selbst gebildete Wasser.

Ausgegeben den 7. April 1860.

ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

CXIV. Bandes zweites Heft.

Mittheilungen aus dem Laboratorium des Privatdocenten *L. Carius* in Heidelberg.

Ueber die naphtylschweflige Säure;

von Prof. *Kimberly* aus North-Carolina.

Die Analogie der an das Naphtalin sich anschliefsenden Verbindungen, besonders mit den vom Benzol abstammenden, hat bekanntlich zu der zuerst von Kolbe aufgestellten Ansicht geführt, dafs jene Körper Verbindungen eines Radicales $C_{10}H_7$ seien; oder mit anderen Worten, dafs sie als Derivate eines (wahrscheinlich dem Phenylalkohol ähnlichen) Alkohols zu betrachten seien. Wenn wir unter Radical den bei chemischen Reactionen gleichsam unangegriffenen Rest verstehen, so schliefst sich ein Theil der Naphtalinkörper dem Alkohol $O\genfrac{}{}{0pt}{}{C_{10}H_7{}'}{H}$, ein zweiter Theil dem zweisäurigen Alkohol $O_2\genfrac{}{}{0pt}{}{C_{10}H_6{}''}{H_2}$ an. Zur Bestätigung dieser Ansicht fehlt nur noch die Darstellung der beiden Alkohole selbst; die im Folgenden beschriebenen, auf Veranlassung des Herrn Dr. Carius angestellten Versuche haben dieses Ziel nicht erreicht, haben

aber die Darstellung einiger interessanter Verbindungen nöthig gemacht.

Die Darstellung der beiden Alkohole könnte vielleicht geschehen durch Behandlung der correspondirenden Jodverbindungen mit einem Silbersalze und des etwa entstehenden Aethers mit Kalihydrat; die Jodverbindungen des Naphtalins scheinen indessen nicht direct erhalten werden zu können.

Durch die Untersuchungen von Carius über schwefligsaures Aethyl und seine Homologen ist bekannt, dafs diese Aether mit Wasser oder wässerigen Lösungen von Kalihydrat in Alkohole und schwefligsaures Kali zerfallen, ferner dafs dieselben nicht allein durch Einwirkung der der schwefligen Säure correspondirenden Chloride, Cl_2SO, Cl_2S_2 und Cl_4S auf Alkohole, sondern auch aus den sauren Aethern, z. B. der äthylschwefligen Säure durch Ueberführung in das ihr correspondirende Chlorid $ClC_2H_5SO_2$ und Behandlung desselben mit Alkohol gebildet werden. Da nun die in der Naphtylreihe schon bekannte, durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Naphtalin entstehende naphtylschweflige Säure (Sulfonaphtalinsäure) wenigstens der Zusammensetzung nach analog ist den durch Oxydation der Mercaptane entstehenden ätherschwefligen Säuren der Reihe des Aethylalkohols, so schien es mir möglich, dafs dieselbe zur Darstellung des Naphtylalkohols dienen könnte.

Naphtylschweflige Säure wurde dargestellt durch allmäliges Eintragen von Naphtalin bis zur Uebersättigung in anfänglich auf 60°, zuletzt im Wasserbade auf 100° erwärmte rauchende Schwefelsäure. Die Reinigung derselben und Trennung von der Disulfonaphtalinsäure geschah nach der von Berzelius zuerst angewandten Methode*), worüber ich

*) Gmelin's Chemie Bd. VII, S. 14.

nur hinzufüge, dafs die Behandlung der gemengten Barytsalze mit Alkohol zur vollständigen Abscheidung des disulfonaphtalinsauren Barytes wenigstens zweimal wiederholt werden mufs. Die Menge des letzteren Salzes ist stets gering. Das zu den Versuchen verwandte Baryumsalz gab 24,72 pC. Ba, berechnet 24,86 pC. Ba, und das daraus erhaltene Natriumsalz 14,22 pC. S, berechnet 13,91 pC. S.

Chlorür der naphtylschwefligen Säure = $ClC_{10}H_7SO_2$.

Zur Darstellung dieser Verbindung reibt man in einer gelinde erwärmten grofsen Reibschale 1 Mol. bei 100° getrocknetes naphtylschwefligsaures Natrium als feines Pulver mit 1 Mol. Phosphorsuperchlorid zusammen; die Masse erwärmt sich stark, wird flüssig und erstarrt nach vollständigem Mischen, wobei sich die Reaction schon beendigt. Man übergiefst die Masse nach dem Erkalten mit viel Wasser und reibt sie so oft mit frischem Wasser zusammen, bis alles Phosphoroxychlorid und auch das Chlornatrium möglichst entfernt ist. Der Rückstand ist fast reines Chlorür, das nach dem oberflächlichen Abtrocknen mit Fliefspapier durch Auflösen in *alkoholfreiem* Aether, Filtriren und Verdunsten des Lösungsmittels, zuletzt bei 100°, vollkommen rein erhalten wird. Die Bestimmung des Chlors und Schwefels durch Verbrennung mit Quecksilberoxyd und kohlensaurem Natron gab folgende Resultate :

	Versuch 1	Versuch 2
Angewandt	0,4393	0,5151
Erhaltenes Chlorsilber . .	0,2608	0,3185
„ metallisches Silber	0,0110	0,0074
„ schwefels. Baryt	0,4483	0,5278.

Daraus folgt:

	1.	2.	Mittel	Berechnet nach der Formel $ClC_{10}H_7SO_2$
Chlor	15,50	15,75	15,62	15,67
Schwefel	14,02	14,07	14,03	14,12.

Das Chlorür ist weifs, geruchlos, schmilzt bei 65° und erstarrt stets bei einer niedereren Temperatur, die, wenn Erschütterung oder Berührung mit einem harten Körper stattfand, nur 2° bis 5°, bei ruhigem Abkühlen aber bis zu 10° unter dem Schmelzpunkte liegt; es erstarrt stets in blätterig-krystallinischen Massen, die aus zu Kugeln gruppirten Blättchen bestehen. Es löst sich so leicht in Aether, dafs seine bei etwa 25° gesättigte Lösung syrupartig ist; diese dicke Lösung erstarrt beim Erkalten zu einer Masse von rhombischen Blättchen, deren Form aber erst bei etwa 20facher Vergröfserung deutlich sichtbar wird; die stumpfen Winkel der Blättchen sind ungefähr 100° und häufig abgestumpft. Auch in Benzol, Schwefelkohlenstoff und Phosphoroxychlorid löst sich das Chlorür leicht, in Alkohol eben so, aber fast gar nicht unzersetzt.

Das Chlorür scheint zum kleinen Theil unzersetzt destillirbar zu sein, der gröfste Theil desselben wird aber dabei zersetzt und da diese Zersetzung unter Entwickelung von schwefliger Säure und Schwärzung schon bei etwa 120° beginnt, so ist es nicht möglich, bei der Darstellung des Chlorürs das Phosphoroxychlorid abzudestilliren, selbst nicht aus dem Oelbade.

Das Chlorür wird durch Wasser schwer und nur in der Wärme etwas rascher in Chlorwasserstoff und naphtylschweflige Säure, durch wässeriges und besonders weingeistiges Kalihydrat dagegen sehr leicht in analoger Weise zerlegt. Löst man das Chlorür in absolutem Alkohol, so zersetzt es sich damit in der Kälte allmälig, rasch beim Er-

wärmen zu Chlorwasserstoff und naphtylschwefligsaurem Aethyl nach der Gleichung :

$$ClC_{10}H_7SO_2 + O{}^{C_2H_5}_{H} = ClH + C_{10}H_7, C_2H_5SO_3.$$

Naphtylschwefligsaures Aethyl = $C_{10}H_7$, $C_2H_5SO_3$.

Zur Darstellung dieses Aethers wendet man zweckmäfsig nicht mehr als 2 Mol. Alkohol auf 1 Mol. Chlorür an und erwärmt einige Zeit im Wasserbade in einem Kolben mit aufsteigendem Kühlrohr, destillirt darauf im Wasserbade den überschüssigen Alkohol ab und wascht den Rückstand wiederholt mit Wasser. Die bei der Reaction entstehende Chlorwasserstoffsäure bildet mit dem Alkohol Chloräthyl und Wasser, und durch letzteres wird ein Theil des Chlorürs unter Bildung von naphtylschwefliger Säure zersetzt; diese Zersetzung findet beim Erwärmen des Chlorürs mit Alkohol im zugeschmolzenen Rohr natürlich weit mehr statt, als wenn sich die entstehende Chlorwasserstoffsäure, wie bei der angegebenen Darstellungsweise, frei entwickeln kann. Man erhält den Aether zuweilen nicht farblos, sondern mehr oder weniger braun gefärbt, in welchem Fall man ihn durch Auflösen in 2 bis 3 Vol. Aether und mehrtägiges Zusammenstellen mit frisch geglühter Thierkohle fast ganz entfärben kann; in jedem Falle mufs man den Aether mehrere Tage über Schwefelsäure in den luftverdünnten Raum stellen. — Der so erhaltene Aether gab folgende analytische Resultate :

1. Verbrennung mit chromsaurem Blei :

	Versuch 1	Versuch 2
Angewandt . . .	0,5117	0,4067
Erhaltene Kohlensäure	1,1430	0,9051
Erhaltenes Wasser	0,2343	0,1935.

2. Verbrennung mit Quecksilberoxyd und kohlensaurem Natron :

Angewandt 0,3215; erhaltener schwefelsaurer Baryt 0,3224.

Daraus ergiebt sich folgende Zusammensetzung des Aethers :

	Vers. 1	Vers. 2	Mittel	Berechnet nach der Formel $C_{10}H_7, C_2H_5SO_3$
Kohlenstoff	60,89	60,66	60,77	61,01
Wasserstoff	5,09	5,29	5,19	5,09
Schwefel	13,77	—	13,77	13,56
Sauerstoff	20,25	—	20,27	20,34
	100,00		100,00	100,00.

Naphtylschwefligsaures Aethyl ist frisch dargestellt bei mittlerer Temperatur dickflüssig und erstarrt selbst bei — 8 bis 10° nicht, sondern wird nur zähe und bleibt durchsichtig. Hat man bei seiner Darstellung und Reinigung nicht über 50° erwärmt, so krystallisirt es nach mehreren Tagen bei + 5 bis 12° zu warzenförmig vereinigten Blättchen; war es dagegen stärker und länger erhitzt, so krystallisirt es erst nach wochen- und selbst monatelangem Stehen und dann oft sehr schön in sehr dünnen zugespitzten Blättchen. Der Aether ist unlöslich in Wasser, in allen Verhältnissen mischbar mit Alkohol und Aether.

Der Aether wird bei der Destillation zersetzt, wobei unter Entwickelung von viel schwefliger Säure und Zurücklassung von etwas verkohlter Substanz erhebliche Mengen von Naphtalin *) überdestilliren.

Kalihydrat in wässeriger oder weingeistiger Lösung zersetzt den Aether sehr rasch in Aethylalkohol und naphtyl-

---

*) Dafs diese Substanz Naphtalin ist, wurde aus dem Schmelzpunkt derselben, 79° etwa, ihrer Flüchtigkeit mit Wasserdämpfen und der Bildung einer ein lösliches Barytsalz gebenden Säure beim Auflösen in Schwefelsäure nachgewiesen; in derselben Weise wurde das bei der weiter unten beschriebenen Zersetzung der naphtylschwefligen Säure und ihres Aethers mit Wasser erhaltene Naphtalin erkannt.

schwefligsaures Kali; Wasser kann mit dem Aether gekocht werden ohne erhebliche Zersetzung, und nur in alkoholischer Lösung wirkt Zusatz von Wasser dem Kalihydrat analog. Erhitzt man den Aether mit Wasser im zugeschmolzenen Rohre auf 150⁰ etwa, so bilden sich Alkohol, Naphtalin und Schwefelsäurehydrat ohne weitere Nebenproducte und selbst ohne Schwärzung; diese Zersetzung geht indessen in zwei Phasen vor sich, wie man daraus schliefsen darf, dafs naphtylschweflige Säure in verdünnter wässeriger Lösung auf 150⁰ erhitzt in Schwefelsäurehydrat und Naphtalin zerfällt. Folgende Gleichungen geben diese Zersetzungen wieder :

1. $C_{10}H_7, C_2H_5, SO_3 + OH_2 = C_{10}H_7, H, SO_3 + O{}^{C_2H_5}_{H}$

2. $C_{10}H_7, H, SO_3 + OH_2 = H_2SO_4 + C_{10}H_7, H.$

Mit Phosphorsuperchlorid zerlegt sich der Aether sehr leicht in Chloräthyl, Phosphoroxychlorid und das Chlorür der naphtylschwefligen Säure.

Naphtylthionamid = $NC_{10}H_7, H_2, SO_2$.

Reibt man in einer Reibschale das Chlorür der naphtylschwefligen Säure mit Ammoniakflüssigkeit zusammen, so erwärmt es sich, schmilzt zu einem gelben Oele, welches zu einer hellgelben unkrystallinischen Masse des Amides der naphtylschwefligen Säure erstarrt; diese Masse wird feucht feingerieben und mit Wasser vollständig ausgewaschen. Das aus Alkohol krystallisirt erhaltene und bei 100⁰ getrocknete Amid gab bei der Analyse :

1. Verbrennung mit chromsaurem Blei :

Angewandt 0,3866; erhaltene Kohlensäure 0,8165; erhaltenes Wasser 0,1582.

2. Stickstoffbestimmung mit Natronkalk :

a. Angewandt 0,3425; erhaltenes Platin 0,1605.

b. „ 0,2865; „ „ 0,1286.

3. Verbrennung mit Quecksilberoxyd und kohlensaurem Natron :

Angewandt 0,4586 ; erhaltener schwefelsaurer Baryt 0,5198.

Daraus folgt die Zusammensetzung des Amides :

	Gefunden		Berechnet nach der Formel $NC_{10}H_7, H_2, SO_2$
Kohlenstoff	57,58	—	57,96
Wasserstoff	4,55	—	4,36
Stickstoff	6,64	6,36	6,77
Schwefel	15,57	—	15,45
Sauerstoff	15,66	—	15,46
	100,00		100,00.

Das Amid ist geruchlos, trocken graugelb, wird aber beim Befeuchten besonders mit verdünnter Ammoniakflüssigkeit schön hellgelb; an der Luft nimmt es eine röthliche Farbe an und mit der weingeistigen Lösung des Amides getränktes Papier wird beim Trocknen an der Luft blafsroth. Es schmilzt in kochendem Wasser ohne Zersetzung zu einer zähen Flüssigkeit; für sich erhitzt schmilzt es bei 90 bis 100° zu einer zähen Flüssigkeit, die beim Erkalten glasartig und durchsichtig bleibt; bei stärkerem Erhitzen entwickelt es stechend riechende Dämpfe und verkohlt.

Das Amid löst sich leicht in Aether und Alkohol; die Lösung in absolutem Alkohol wird bei freiwilligem Verdunsten syrupdick und setzt von da an Krystalle ab. Das Amid löst sich ferner unverändert in Ammoniakflüssigkeit mit gelber Farbe, in concentrirter Chlorwasserstoffsäure und besonders leicht in Eisessig; die beiden letzteren Lösungen setzen beim Erkalten Krystalle des unveränderten Amides ab. Das Amid, wie auch die weiter unten beschriebenen Derivate desselben sind durch die Schönheit ihrer Krystallformen ausgezeichnet; leider konnten aber alle diese Körper nur in mikroscopischen Krystallen erhalten werden. Das Amid aus Alkohol kry-

stallisirt erscheint bei 50facher Vergröfserung deutlich in Formen, die, wenn sie, wie es scheint, tetragonale sind, durch folgende Zeichen gegeben sind : P . 0 P; 0 P häufig nur am einen Ende der Krystalle und dann sehr vorherrschend ausgebildet; Mittelkantenwinkel von P ungefähr 110°; P.P∞.0P, letzteres hier untergeordnet; anstatt P kommt in letzterer Combination oft eine spitzere Pyramide war; die meisten Krystalle sind ganz frei ausgebildet, zuweilen findet sich aber die Form P . 0P hemimorph und so verwachsen, dafs die Spitze von P immer die Mitte von 0 P des zweiten Individuums trifft.

Kalihydrat bildet in wässeriger Lösung mit dem Amide sehr rasch Ammoniak und naphtylschwefligsaures Kali. Salpetrigsaures Kali in wässeriger Lösung verwandelt das Amid beim Erwärmen unter Entwickelung von Stickgas in naphtylschwefligsaures Salz, während ein Theil des Amides immer in eine in Wasser unlösliche harzige Substanz übergeht, die beim Erhitzen schwach verpufft.

In dem Amide können noch 2 At. H durch andere Radicale ersetzt werden, analog wie bei dem Phenylthionamid.

Silber-Naphtylthionamid = $NC_{10}H_7$, HAg, SO_2.

Die schwach ammoniakalische weingeistige Lösung des Naphtylthionamides wird nicht durch überschüssiges salpetersaures Silber gefällt; beim Stehen der klaren Lösung an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur setzt sich in dem Mafse, als das Ammoniak verdunstet, eine weifse krystallinische Substanz ab, die durch Waschen mit Wasser rein erhalten wird. 0,4015 dieser Substanz über Schwefelsäure getrocknet liefsen nach dem Glühen 0,1369 metallisches Silber = 34,10 pC.; die obige Formel verlangt 34,39 pC. Silber.

Man erhält diese Silberverbindung in spiefsigen, bis zu 2 MM. langen Säulchen von sehr geringem Durchmesser, die

oft zu dicken Büscheln zusammengewachsen sind. Sie löst sich leicht in Alkohol, Aether und Ammoniak und auch scheinbar unverändert in krystallisirbarer Essigsäure; am Lichte wird sie besonders im feuchten Zustande oder in der Wärme violett und zuletzt schwarz.

Benzoyl-Naphtylthionamid = $NC_{10}H_7$, HC_7H_5O, SO_2.

Man erhält im Kölbchen ein Gemenge von 1 Mol. Naphtylthionamid und 1 Mol. Chlorbenzoyl so lange im Schmelzen, bis sich kein Chlorwasserstoffgas mehr entwickelt, wascht dann lange mit lauwarmem Wasser, trocknet und krystallisirt durch freiwilliges Verdunsten der Lösung in absolutem Alkohol. Die so erhaltene Verbindung gab folgende analytische Resultate:

1. Stickstoffbestimmung mit Natronkalk:
   a. Angewandt 0,5312; erhaltenes Platin 0,1617.
   b. „ 0,4752; „ „ 0,1488.
2. Verbrennung mit Quecksilberoxyd und kohlensaurem Natron:

Angewandt 0,3455; erhaltener schwefelsaurer Baryt 0,2620.

Daraus folgt:

	Gefunden		Berechnet nach der Formel $NC_{10}H_7$, C_7H_6O, SO_2
Stickstoff	4,32	4,40	4,50
Schwefel	10,41	—	10,28.

Die Verbindung löst sich leicht in Alkohol, Aether, Ammoniakflüssigkeit und Eisessig; sie krystallisirt aus Alkohol in kurzen farblosen, vielfach verwachsenen Säulchen, die bei 50facher Vergröfserung deutlich sind; aus Eisessig erhält man sie in sehr schönen stark glänzenden, oft schon mit blofsem Auge erkennbaren, scheinbar monoklinoëdrischen Prismen, oft mit sehr vielen Flächen, eine einfachere, oft vorkommende Form gleicht sehr den Krystallen des schwefel-

sauren Magnesiakali's mit 6 aq. Das Amid schmilzt gegen 100° unverändert; bei stärkerem Erhitzen destillirt unter Verkohlung eine nach Benzol riechende Flüssigkeit. Durch Kochen mit wässerigem Kalihydrat wird es in benzoësaures und naphtylschwefligsaures Kali und Ammoniak zerlegt.

Silber-Benzoyl-Naphtylthionamid = $NC_{10}H_7$, AgC_7H_5O, SO_2.

Diese Verbindung entsteht aus der vorigen, wenn man die Lösung derselben in absolutem Alkohol mit Ammoniak und salpetersaurem Silber versetzt. Beim Verdunsten des Ammoniaks an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur bildet sich ein flockiger, unter dem Mikroscop aus farblosen amorphen Kügelchen bestehender Niederschlag, der die reine Silberverbindung ist. Die Analyse der über Schwefelsäure im luftverdünnten Raum getrockneten Verbindung ergab :

1. 0,3255 liefsen beim Glühen 0,0812 metallisches Silber.

2. 0,5212 gaben bei der Verbrennung mit Quecksilberoxyd und kohlensaurem Natron 0,2942 schwefelsauren Baryt.

Daraus folgt :

		Berechnet nach der Formel $NC_{10}H_7$, AgC_7H_5O, SO_2
Silber	24,94	25,83
Schwefel	7,75	7,65.

Die Verbindung löst sich ziemlich schwer in Alkohol, und sowohl der gelöste als der ungelöste Theil werden beim Kochen unter Abscheidung von metallischem Silber zersetzt; ebenso schwärzt sich die Verbindung am Lichte. Man erhält die Verbindung in zierlichen, stark glänzenden mikroscopischen Nadeln, wenn man sie aus ihrer ammoniakalisch-weingeistigen Lösung durch *wenig* überschüssige Essigsäure abscheidet und kurze Zeit mit der Flüssigkeit auf 30 bis 40° erwärmt.

Heidelberg, den 20. Januar 1860.

Ueber die Aether der schwefligen Säure;

von *L. Carius.*

Die äthylschweflige Säure und ihre Homologen zeigen mit der ihnen der Zusammensetzung nach analogen phenyl- und naphtylschwefligen Säure trotz ihrer ganz verschiedenen Entstehungsweisen viel Analogie. Alle diese Säuren bilden mit Phosphorsuperchlorid intermediäre, noch ein Alkoholradical enthaltende Chloride, welche durch Kalihydrat wieder in die Säuren, durch Ammoniak in Amide, durch Alkohole in neutrale Aether übergeführt werden. Diese letzteren zeigen aber in beiden Gruppen ein sehr verschiedenes Verhalten; sie können zunächst in der ersten Gruppe auch aus den der schwefligen Säure correspondirenden Chloriden, z. B. dem Chlorthionyl und Alkoholen erhalten werden, was bei dem Phenylalkohol nicht gelang *); sie verhalten sich gegen Kalihydrat verschieden, insofern das schwefligsaure Aethyl und seine Homologen damit schwefligsaures Kali und Alkohol, das naphtylschweflige Aethyl (und ebenso das schwefligsaure Trichlormethylamyl) aber nie schwefligsaures Salz bildet; sie verhalten sich endlich, und zwar in ähnlicher Weise wie gegen Kalihydrat, gegen Phosphorsuperchlorid verschieden. — Ich hatte früher **) gefunden, dafs das schwefligsaure Aethyl und seine Homologen mit einer zur völligen Zersetzung unzureichenden Menge von Kalihydrat in absolutem Alkohol äthylschwefligsaures Kali und Alkohol gebe. Der Umstand indessen, dafs hierbei stets nur kleine Mengen des äthylschwefligsauren Salzes neben viel schwefligsaurem erhalten wurde,

---

*) Diese Annalen CXI, 108.

**) Diese Annalen CX, 221.

und ferner, dafs die äthylschweflige Säure ein schwefligsaures Salz oder mit Phosphorsuperchlorid Chlorthionyl giebt, veranlafste mich zu der Meinung, das aus schwefligsaurem Aethyl erhaltene Salz sei nur isomer mit dem aus durch Oxydation von Mercaptan erhaltener Säure dargestellten äthylschwefligsauren Kali, wefshalb ich versuchte, gröfsere Mengen dieses Salzes und daraus des Barytsalzes oder des letzteren unter Anwendung von in absolutem Alkohol aufgeschlämmtem pulverigem Barythydrat aus schwefligsaurem Aethyl darzustellen. Ich wandte dazu aus Chlorthionyl dargestelltes schwefligsaures Aethyl an, erhielt aber bei vier verschiedenen Versuchen, die mit je 50 Grm. schwefligsaurem Aethyl angestellt wurden, kein äthylschwefligsaures, sondern hauptsächlich schwefligsaures und wenig äthylschwefelsaures Salz, welches über Schwefelsäure im luftleeren Raum getrocknet beim Glühen 60,65 (berechnet 60,23) pC. schwefelsauren Baryt liefs. Ich hatte früher durch Glühen des in derselben Weise erhaltenen Barytsalzes 66,06 pC. schwefelsauren Baryt erhalten, während die Formel $C_2H_5BaSO_3$ 65,65 pC. verlangt, und glaube, dafs dieser Fehler seinen Grund darin hat, dafs ich die Lösung des Salzes in der Wärme abdampfte und für die Analyse bei 100° trocknete, wodurch eine theilweise Zersetzung stattfand und so ein Ueberschufs von Baryt gefunden wurde; das gewifs auf den ersten Blick auffallende Vorkommen von äthylschwefelsaurem Baryt bei dieser Reaction und die Aehnlichkeit im Aussehen der beiden Barytsalze haben den Irrthum aufserdem übersehen lassen. Die Bildung von äthylschwefelsaurem Baryt ergiebt sich sehr leicht bei näherer Betrachtung; durch Vermischen von schwefligsaurem Aethyl, Alkohol und unzureichender alkoholischer Lösung von Kalihydrat erhält man stets eine viel freie schweflige Säure enthaltende Masse; diese schweflige Säure (vielleicht auch das saure schwefligsaure Salz) giebt bei Zutritt der Luft mit dem Alkohol so

rasch äthylschwefelsaures Salz, dafs ich aus einer Mischung von schwefligsaurem Baryt und absolutem Alkohol, die mit schwefliger Säure gesättigt bis zum anderen Tage der Luft ausgesetzt wurde, nahe 2 Grm. äthylschwefelsauren Baryt erhielt. Schwefligsaures Amyl, welches lange im schlecht verschlossenen Gefäfse gestanden hatte, gab durch einfaches Abwaschen mit Wasser und Neutralisiren der sauren Lösung mit kohlensaurem Baryt eine grofse Menge vollkommen reinen amylschwefelsauren Baryt. — Ich erwähne endlich noch eines Versuches, den ich anstellte, um über die mögliche Existenz einer der äthylschwefligen Säure isomeren Säure zu entscheiden. Leitet man sorgfältig gewaschene und getrocknete schweflige Säure in *absoluten* Alkohol, in dem wasserfreier Baryt aufgeschlämmt oder in dem Natrium-Alkoholat gelöst ist, so bildet sich nur schwefligsaures Salz und kein Salz einer organischen Säure, es sei denn durch längeren Luftzutritt wieder äthylschwefelsaures.

Die Identität der neutralen Aether, wie sie aus Chlorthionyl oder aus einem intermediären Chlorür, aus der durch Oxydation eines Mercaptans erhaltenen Säure dargestellt, erhalten werden, ist genügender Beweis für die nahe Beziehung der Aether und Säuren. Alle diese intermediären Chloride zeigen endlich noch eine Reaction, welche alle der Zusammensetzung nach als schwefligsaure Aether erscheinende Verbindungen zusammen gruppirt. Diese Reaction ist wiedergegeben durch die Gleichung :

$$1.\quad \begin{matrix} O \\ Cl \end{matrix}\left\{\begin{matrix} SO \\ C_2H_5 \end{matrix}\right. + PCl_5 = \frac{Cl_2SO}{ClC_2H_5} + Cl_3PO.$$

$$\textit{Methylthionchlorür} = \begin{matrix} O \\ Cl \end{matrix}\left\{\begin{matrix} SO \\ CH_3 \end{matrix}\right. .$$

Dieses bis jetzt noch nicht bekannte Chlorür erhält man sehr leicht aus methylschwefliger Säure und Phosphor-

superchlorid. Man dampft das durch Oxydation von Schwefelmethyl mit Salpetersäure erhaltene Product im Wasserbade ein, mischt wieder mit 1 bis 2 Vol. Wasser, dampft wieder ein und wiederholt diefs so oft, bis alle Salpetersäure entfernt ist. Der Rückstand ist methylschweflige Säure mit unbedeutenden Mengen Schwefelsäure; man versetzt ihn im Kölbchen allmälig und unter Vermeidung zu starker Erhitzung mit seinem doppelten Gewicht Phosphorsuperchlorid, erwärmt alsdann und setzt, nachdem alles Phosphorsuperchlorid zersetzt ist, noch kleine Stückchen davon zu, bis keine Chlorwasserstoffsäure mehr entwickelt wird. Man trennt durch fractionirte Destillation das Phosphoroxychlorid von dem bei 150 bis 153^0 Siedenden, welches das reine Chlorür ist. Die Analyse dieser Flüssigkeit ergab :

1. Verbrennung mit chromsaurem Blei :

Angewandt 0,4262; erhaltene Kohlensäure 0,1662; erhaltenes Wasser 0,1015.

2. Verbrennung mit Quecksilberoxyd und kohlensaurem Natron :

a. Angewandt 0,2132; erhalten 0,2602 Chlorsilber, 0,0071 metallisches Silber, 0,4367 schwefelsauren Baryt.

b. Angewandt 0,2546; erhalten 0,3069 Chlorsilber, 0,0053 metallisches Silber, 0,5240 schwefelsauren Baryt.

Daraus ergiebt sich folgende Zusammensetzung :

	Gefunden		Berechnet nach der
	1.	2.	Formel $ClCH_3SO_2$
Kohlenstoff	10,63	—	10,49
Wasserstoff	2,64	—	2,62
Chlor	31,25	30,48	30,99
Schwefel	28,13	28,26	27,95
Sauerstoff	27,35	—	27,95
	100,00		100,00.

Das Chlorür ist eine dünne, frisch dargestellt farblose Flüssigkeit, die dem schwefligsauren Aethyl ähnlich, aber zugleich scharf und zum Niefsen reizend riecht; sie raucht schwach an der Luft, sinkt in Wasser unter und zerlegt sich langsam damit in Chlorwasserstoff und methylschweflige Säure. Erwärmt man das Chlorür längere Zeit im Wasserbade im zugeschmolzenen Rohr mit wenig überschüssigem absolutem Alkohol, so entweicht beim Oeffnen des erkalteten Rohres Chlormethyl und die Flüssigkeit enthält methylschweflige Säure, kleine Mengen von schwefliger Säure und schwefligsaures Methyl-Aethyl; versucht man dann durch Wasser das letztere abzuscheiden; so erhält man davon nur sehr wenig, während sich fast alles unter Entwickelung von schwefliger Säure zersetzt. Das Chlorür zersetzt sich mit Phosphorsuperchlorid nach Gleichung 1. beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr auf 150 bis 160° ohne Nebenproducte; beim Oeffnen des Rohrs entweicht Chlormethyl und der Rückstand zersetzt sich mit Wasser vollständig in schweflige, Chlorwasserstoff- und Phosphorsäure; er war also Chlorthionyl und Phosphoroxychlorid. Das Aethylthionchlorür erleidet die analoge Zersetzung mit Phosphorsuperchlorid etwa bei derselben Temperatur und ebenfalls ohne Nebenproducte, und wie es scheint kann auch Phosphoroxychlorid auf beide Chloride ähnlich einwirken *). Beide Chloride endlich zerfallen beim Aufbewahren für sich in zugeschmolzenen Röhren

*) Bei der Darstellung von Aethylthionchlorür aus äthylschwefligsaurem Salz und Phosphoroxychlorid mufs von letzterem ein grofser Ueberschufs angewandt werden, da sonst nie alles Salz zersetzt wird; das durch fractionirte Destillation getrennte überschüssige Phosphoroxychlorid enthält dann kleine Mengen Chlorthionyl. — Die Darstellung des Chlorürs geschieht viel zweckmäfsiger in ganz ähnlicher Weise, wie oben für die Methylverbindung angegeben ist, aus der rohen äthylschwefligen Säure und Phosphorsuperchlorid.

unter Abscheidung einer unwägbar kleinen Menge kohliger Substanz vollständig in Chlormethyl oder Chloräthyl und schweflige Säure, also nach der Gleichung :

$$2.\quad \begin{matrix} O \\ Cl \end{matrix}\Big\{\begin{matrix} SO \\ CH_3 \end{matrix} = \frac{OSO}{Cl,\, CH_3}.$$

Ich habe schon früher gezeigt, dafs sich das Trichlormethylthionchlorür bei Behandlung mit Alkohol, der dann gleichsam als Contactsubstanz wirkt, ganz nach Gleichung 2. zerlegt; um so auffallender ist es, dafs diese Verbindung die einzige der ganzen Gruppe ist, die sich gegen Phosphorsuperchlorid verschieden verhält. Die Zersetzung findet erst bei etwa 180° statt und scheint sehr complicirt; die entstehende rothgelbe Flüssigkeit ist nach ihrem Verhalten gegen Wasser ein Gemenge von Chlorschwefel, Chlorsulfuryl, Phosphorsulfochlorid, Phosphoroxychlorid und wahrscheinlich Trichlormethylchlorür.

Das von Kimberly dargestellte Naphtylthionchlorür zersetzt sich bei Behandlung mit Phosphorsuperchlorid bei 150 bis 160° vollkommen analog den beiden erst besprochenen Chloriden nach der Gleichung :

$$\begin{matrix} O \\ Cl \end{matrix}\Big\{\begin{matrix} SO \\ C_{10}H_7 \end{matrix} + PCl_5 = \frac{Cl_2SO}{ClC_{10}H_7} + PCl_3O.$$

Unterwirft man das Product der Destillation, so destillirt zuerst ein Gemenge von Chlorthionyl und Phosphoroxychlorid, welches nicht getrennt, sondern direct der Analyse unterworfen wurde, welche nach einer Schwefelbestimmung durch Titrirung und einer Bestimmung des Chlors und Phosphors 41,44 pC. Cl_2SO und 56,05 pC. Cl_3PO ergab. Nach dem Abdestilliren dieser beiden Chloride destillirt der Rückstand vollständig bei 260°. Die Analyse der durch Waschen mit Wasser, Trocknen und nochmalige Destillation bei 260° gereinigten Verbindung gab :

1. Verbrennung mit chromsaurem Blei :

0,2322 gaben 0,6270 Kohlensäure und 0,0915 Wasser.

2. Verbrennung mit Quecksilberoxyd und kohlensaurem Natron :

0,4215 gaben 0,3675 Chlorsilber und 0,0046 Silber.

Daraus folgt :

	Gefunden	Berechnet nach der Formel $ClC_{10}H_7$
Kohlenstoff	73,62	73,84
Wasserstoff	4,38	4,31
Chlor	21,91	21,84
	99,91	100,00.

So viel bekannt ist früher noch nie eine Chlor- oder Bromverbindung des Naphtalins *) aus einer Sauerstoffverbindung erhalten worden, indem sie bisher nur direct dargestellt wurden; es war daher interessant, zu untersuchen, ob diese beiden in verschiedener Weise erhaltenen Chloride identisch seien. Das von mir erhaltene *Chlornaphtyl* ist eine dünne fast farblose ölige Flüssigkeit von 1,2028 spec. Gewicht bei 6°,4 C. bezogen auf Wasser von derselben Temperatur; es siedet constant bei 260° (ungefähr), hat einen an Naphtalin erinnernden schwachen Geruch und wird durch alkoholisches Kalihydrat nicht verändert. Das nach Laurent's Vorschrift **) dargestellte Chlornaphtyl zeigte denselben Siedepunkt, 259 bis 262°, und dasselbe spec. Gewicht 1,2052 bei 6°,2, nur konnte es, da es in grofser Menge dargestellt wurde, ganz farblos erhalten werden; die Identität beider Flüssigkeiten ist daher nicht zu bezweifeln.

---

*) Durch Einwirkung von Jodphosphor auf Naphtylthionchlorid oder naphtylschwefligsaures Salz wird man nun wahrscheinlich das Jodnaphtyl, $JC_{10}H_7$, und aus diesem den Naphtylalkohol erhalten können.

**) Gmelin's Handbuch VII, 35.

Da die phenylschweflige der naphtylschwefligen Säure so sehr ähnlich ist, so wird sich das Chlorür der ersteren gegen Phosphorsuperchlorid ohne Zweifel ähnlich verhalten.

Ich halte nach dem Vorstehenden für zweckmäfsig, die besprochenen Körper, die sich als Derivate bald der Schwefelsäure, bald der schwefligen Säure betrachten lassen, durch Formeln und Namen zu bezeichnen, die die letzte Beziehung andeuten. Die Reactionen, durch welche sich diese Körper der Schwefelsäure anschliefsen, lassen sich sämmtlich sehr leicht erklären, sobald man die Beziehungen der schwefligen und Schwefel-Säure selbst näher betrachtet.

Folgendes Schema zeigt diese Ansicht, wo bei der Bildung der schwefligen Säure aus dem Metalloxydhydrat durch die überschüssige Schwefelsäure natürlich sofort schwefelsaures Salz und Wasser entsteht und das saure schwefligsaure Salz unter Entwickelung von schwefliger Säure zersetzt wird.

$$\begin{array}{c} O \\ O \\ \hline \end{array}\left\{\begin{array}{c|c} SO & O \\ H & H \\ \hline Me & Me \end{array}\right. \text{vor} \qquad\qquad \begin{array}{c} O \\ O \\ \hline \end{array}\left\{\begin{array}{c|c} SO & O \\ H & H \\ \hline C_6H_5 & H \end{array}\right. \text{vor}$$

$$\text{nach} \qquad\qquad\qquad\qquad \text{nach}$$

Die der phenyl- und naphtylschwefligen Säure correspondirenden sog. Disulfosäuren sind wahrscheinlich ähnlich zu betrachten.

Ueber eine neue Säure der Reihe $C^nH^{2n-2}O^2$;

von *Demselben*.

Im vergangenen Sommer war die graue Art der Blattwanze, Rhaphigaster punctipennis *Illigen*, bei Heidelberg so

häufig, dafs man oft Gelegenheit hatte, die beim Zertreten der Thiere durch Auspressen ihres bedeutenden Fettgehaltes entstehenden Fettflecken wahrzunehmen. Die Thiere spritzen ferner als Waffe eine sehr übel und erstickend riechende, auf Papier Fettflecken machende Flüssigkeit aus einer Blase aus, die sie unter dem Bauche tragen und deren Oeffnung zwischen den Hinterbeinen liegt. Durch einige Versuche, die ich mit der von einer Anzahl der Thiere ausgespritzten und in einem Glase mit absolutem Alkohol aufgefangenen Flüssigkeit anstellte, überzeugte ich mich leicht, dafs dieselbe ganz oder doch fast ganz aus einer der Oelsäure ziemlich ähnlichen Säure bestehe. Verwandelt man diese Säure in ein in Wasser unlösliches Salz und scheidet sie nach dem Auswaschen desselben wieder ab, so hat sie nun den eigenthümlich wiedrigen Geruch der lebenden Thiere ganz verloren; dieser Geruch verschwindet auch nach einiger Zeit, wenn die Thiere unter Alkohol in einer nur zum Theil gefüllten und schlecht verschlossenen Flasche aufbewahrt werden. Da es zur Darstellung der Säure sehr mühsam sein würde, wenn man nur die kleinen Mengen auffinge, welche die Thiere ausspritzen, so versuchte ich, ob die durch Ausziehen der in oben erwähnter Weise geruchlos gewordenen Thiere mit Aether erhaltene Säure identisch sei mit der zuerst aus dem Ausgespritzten dargestellten; beide waren in Eigenschaften und Zusammensetzung gleich.

Zur Darstellung der Säure verfährt man in folgender Weise : Man fängt die lebenden Thiere in einem weitmündigen, etwas starken Alkohol enthaltenden Glase auf, was sehr leicht und ohne Gefahr, von der übelriechenden Flüssigkeit beschmuzt zu werden, gelingt, wenn man die Oeffnung des Glases nahe unter das etwa an einer Wand sitzende Thier hält; dieses läfst sich dann, um fortfliegen zu können, fallen, und fällt in den Alkohol. Die Thiere läfst man einige

Tage kalt mit dem Alkohol stehen, giefst diesen ab und wascht auf dem Trichter noch einige Male mit kaltem starkem Alkohol nach, wodurch eine harzige bräunliche Substanz, aber nur sehr wenig Säure ausgezogen wird. Nachdem der Alkohol durch Abtropfen und Verdunsten an der Luft ziemlich vollständig entfernt ist, zerdrückt man die Thiere im Mörser und zieht sie mit kaltem Aether aus. Die filtrirte ätherische Lösung hinterläfst nach dem Abdestilliren des Aethers die fast reine Säure als bräunliches, in der Kälte erstarrendes Oel. Zur vollständigen Reinigung verwandelt man sie in das Barytsalz, wascht dieses mit Wasser und einige Male mit verdünntem Alkohol, zerlegt das Barytsalz mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure und wascht die Säure mit lauwarmem Wasser, trocknet sie dann bei 40 bis 50° über Chlorcalcium und filtrirt in gelinder Wärme durch Papier. Die Zahl der zu dieser Darstellung verwendeten Thiere schätze ich auf 200 bis 300; die erhaltene reine Säure betrug gegen 12 Grm. und die lufttrockenen, mit Aether erschöpften Reste der Thiere nahe 23 Grm.

Die reine Säure ist eine gelbliche, sehr schwach und eigenthümlich ranzig riechende krystallinische Masse, die bei 43°,8 bis 44°,2 schmilzt; dieselbe Temperatur zeigt das Thermometer in langsam erstarrender Säure. Bei der Destillation giebt sie viel gasförmige Producte und ein beim Erkalten erstarrendes Oel, welches etwas unveränderte Säure zu enthalten scheint. Die Säure ist im festen wie flüssigen Zustande leichter als Wasser und darin unlöslich; sie löst sich schwer in absolutem Alkohol und diese Lösung reagirt stark sauer; sie löst sich dagegen in allen Verhältnissen in Aether; beim Abdampfen der letzteren Lösung bei niederer Temperatur krystallisirt die Säure (besonders schön an den Wänden des Glases) in farblosen, sternförmig vereinigten Prismen.

Für die Analyse wurde die Säure in einem weitmündigen Glase längere Zeit im Wasserbade erwärmt; zu Versuch 1 hat die von den lebenden Thieren ausgespritzte, durch Ueberführung in das Barytsalz gereinigte Säure gedient.

Verbrennung mit Kupferoxyd im Gasofen :

	1.	2.	3.	4.
Angewandt	0,1600	0,1665	0,1852	0,2655
Erhaltene Kohlensäure .	0,4390	0,4592	0,5081	0,7285
Erhaltenes Wasser . . .	0,1701	0,1760	0,1975	0,2764.

Daraus ergiebt sich folgende Zusammensetzung :

	Gefunden				
	1.	2.	3.	4.	Mittel
Kohlenstoff	74,82	75,19	74,80	74,82	74,91
Wasserstoff	11,81	11,74	11,85	11,57	11,74
Sauerstoff	13,37	13,07	13,35	13,61	13,35
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00.

Die dieser Zusammensetzung am nächsten kommenden sind die folgenden :

	Berechnet nach der Formel :			
	$C_{15}H_{28}O_2$	$C_{15}H_{30}O_2$	$C_{16}H_{30}O_2$	$C_{18}H_{34}O_2$
Kohlenstoff	74,99	74,37	75,58	76,60
Wasserstoff	11,67	12,40	11,81	12,06
Sauerstoff	13,34	13,22	12,61	11,34
	100,00	100,00	100,00	100,00.

Darnach ist kein Zweifel, dafs den bisherigen Versuchen nach die Formel $C_{15}H_{28}O_2$ die allein passende für die Säure ist; es ist aber die Schwierigkeit, eine Substanz, die so wenig auszeichnende Eigenschaften besitzt, als eine vollkommen ungemengte zu erkennen, nicht zu übersehen, und daher behalte ich mir die Entscheidung über die Formel noch vor, indem ich hoffe, im nächsten Sommer eine gröfsere Menge der Säure erhalten zu können; übrigens stimmt

auch die Untersuchung des Aethers und mehrerer Salze für die vorgeschlagene Formel. Der Schmelzpunkt der Säure ist nahe gleich dem der Elaïdinsäure, von 44 bis 45°, aber Zusammensetzung und Eigenschaften der Salze sind nicht übereinstimmend. Unter dem Namen Moringasäure ist von Walter*) eine andere Säure (allerdings höchst unvollständig) beschrieben worden, der er dieselbe Formel giebt; ob beide Säuren isomer sind, müssen weitere Versuche zeigen. — Da man die mit der von mir untersuchten homologen Säuren nach ihrem Vorkommen zu benennen pflegt, so schlage ich für dieselbe den Namen *Cimicinsäure* vor, da die Blattwanze von Linné dem Geschlecht Cimex beigezählt wurde, und nur im Falle in verwandten Thieren von dieser verschiedene Säuren aufgefunden werden sollten, müfste man die weniger passenden Namen Rhaphigaster- oder Pentatomsäure wählen.

Die Säure löst sich besonders beim Erwärmen leicht in verdünnter Kali- oder Natronlauge oder Ammoniakflüssigkeit; die Lösungen schäumen wie Seifenlösung und das gebildete Kali- und Natronsalz werden daraus durch concentrirte Lösungen von Chlornatrium, Kali- oder Natronhydrat abgeschieden. Das reine Kali- oder Natronsalz löst sich fast klar in wenig Wasser, die Lösungen werden aber durch mehr Wasser opalisirend; die Salze von Calcium, Magnesium, Baryum, Blei, Kupfer und Silber sind in Wasser nicht merklich löslich und werden aus der Lösung des Kali- oder Natronsalzes durch ein Salz dieser Metalle gefällt; von keinem dieser schwerlöslichen Salze habe ich ferner eine erhebliche Löslichkeit in Alkohol oder Aether beobachten können; nur das Bleisalz scheint in Aether etwas löslich zu sein.

---

*) Diese Annalen LX, 271.

Beim Zusammenschmelzen der Säure mit Kalihydrat und wenig Wasser und Destillation des Rückstandes mit verdünnter Schwefelsäure enthielt das Destillat Essigsäure; die Menge der im Destillationsrückstande ausgeschiedenen Oeltröpfchen war zu gering, um über deren Natur zu entscheiden; wenn die Säure der Oelsäure homolog ist, so mufste hier Cocinsäure = $C_{18}H_{26}O_2$ entstehen.

Cimicinsaures Kali, erhalten durch Zusatz von wenig überschüssigem Kalihydrat zur Lösung der Säure in absolutem Alkohol, Einleiten von Kohlensäuregas bis zum Aufhören der alkalischen Reaction, Filtriren und Verdunsten, ist eine amorphe, an der Luft feucht werdende Masse, die beim Erhitzen schmilzt und mit rufsender Flamme brennende Gase liefert. Zur Analyse wurde das Salz eingeäschert und der Rückstand mit Chlorwasserstoff befeuchtet und geschmolzen. 0,4000 gaben 0,1098 Chlorkalium, entsprechend 14,39 pC. Kalium; berechnet nach der Formel $C_{15}H_{27}KO_2$: 14,09 pC. Kalium.

Cimicinsaures Natron wird aus der Lösung der Säure in verdünnter Natronlauge durch Zusatz von viel concentrirter Natronlauge in körnigen Massen abgeschieden, die man zwischen Fliefspapier prefst und im kochenden absoluten Alkohol löst; beim Erkalten des Filtrats scheidet sich der gröfste Theil des Salzes in dicken Flocken aus, während die verdünnte Lösung dann bei weiterem Erkalten gelatinöse Körner abscheidet. Das Salz konnte nicht krystallisirt erhalten werden, sondern stellt nach dem Trocknen eine weifse, seifenartige Masse dar; es ist luftbeständig. Die Analyse wurde in derselben Weise ausgeführt, wie die des Kalisalzes. 0,4256 des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,0925 Chlornatrium, entsprechend 8,54 pC. Natrium; die Formel $C_{15}H_{27}NaO_2$ verlangt 8,78 pC. Natrium.

Das Natronsalz giebt in wässeriger Lösung mit Lösungen von Chlorcalcium, Chlorbaryum und schwefelsaurer Magnesia käsige weifse Fällungen, die in heifsem Wasser etwas löslich zu sein scheinen, aber nicht krystallisirt erhalten werden konnten und die beim Trocknen stark zusammenbacken.

Das *Bleisalz* der Cimicinsäure ist ein weifser flockiger Niederschlag, der zu einer gelblichen zusammengebackenen Masse eintrocknet, und, wie es scheint, nur unter Zersetzung schmelzbar ist.

Das *Silbersalz* ist ein weifser flockiger Niederschlag, der am Lichte rasch violett und braun wird, nach dem Trocknen pulverig ist und dann schon unter 100° schwarz wird.

Die schwerlöslichen Salze wurden besonders dargestellt, um über die einfache Natur der Säure entscheiden zu können, da die fractionirte Fällung bei den beschriebenen Eigenschaften der Säure und ihrer Salze dazu der einzige Weg war. Alle wurden daher dargestellt durch Fällung einer Lösung des reinen Natronsalzes in Wasser, dem zur Verhütung der Abscheidung von saurem Salz etwas Alkohol zugesetzt war, und Fällung in drei Malen, wovon die erste und letzte Fällung zur Analyse verwandt wurden. Für die Analyse wurden das Calcium- und Baryumsalz im Platintiegel eingeäschert, der Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure zur Trockne verdampft und geglüht, das Silber- und Bleisalz im Porcellantiegel eben so bei möglichst niederer Temperatur verbrannt, das Silber dann einfach geglüht, der Rückstand des Bleisalzes mit Salpetersäure befeuchtet und zuletzt stark geglüht. Folgendes sind die Resultate dieser Analysen :

	Calciumsalz		Baryumsalz		Bleisalz		Silbersalz
	1.	2.	1.	2.	1.	2.	
Angewandt	0,4625	0,3664	0,5230	0,5640	0,3125	0,4215	0,3452
Erhalten	0,1243	0,0905 SCa_2O_4	0,1968	0,2112 SBa_2O_4	0,0988	0,1345 Pb_2O	0,1085 Ag
Entsprechend	7,90	7,26 pC. Ca	22,12	22,01 pC. Ba	29,34	29,61 pC. Pb	31,43 pC. Ag
Mittel		7,58 pC. Ca		22,06 pC. Ba		29,47 pC. Pb	
Die Formel $C_{15}H_{27}MeO_2$ verlangt		7,72 pC. Ca		22,27 pC. Ba		30,25 pC. Pb	31,12 pC. Ag

Chlorür der Cimicinsäure.

Die Cimicinsäure entwickelt mit Phosphorsuperchlorid unter Erwärmung Chlorwasserstoff und bildet nach beendigter Einwirkung eine farblose Flüssigkeit, die durch Schütteln mit kaltem Wasser von dem Phosphoroxychlorid befreit werden kann, ohne bemerkbare Zersetzung des Chlorürs; man erhält ein in Wasser untersinkendes Oel, das etwa bei derselben Temperatur erstarrt, wie die Säure, sich von dieser aber schon dadurch unterscheidet, dafs es nicht deutlich krystallisirt. Das Chlorür bildet mit Kalihydrat Chlorkalium und cimicinsaures Kali, löst sich in Aether unverändert, in Alkohol dagegen unter Bildung von Chlorwasserstoff und dem

cimicinsauren Aethyl.

Da das Chlorür in seinen Eigenschaften keinen hinreichenden Beweis völliger Reinheit trägt, so wurde es nicht analysirt, sondern die ganze Menge desselben in Alkohol gelöst, die Lösung längere

Zeit erwärmt, der gebildete Aether mit Wasser gefällt und über Chlorcalcium getrocknet. Das Product ist eine hellgelbe ölige Flüssigkeit von ähnlichem aber stärkerem Geruch als die Säure, die auch einige Grade unter 0° nicht erstarrt, leichter ist als Wasser und sich bei starkem Erhitzen bräunt. Die Analyse derselben durch Verbrennung mit Kupferoxyd im Gasofen ergab folgende Resultate :

0,2512 gaben 0,6993 Kohlensäure und 0,2707 Wasser.

Daraus folgt :

	Gefunden	Berechnet nach der Formel $C_{15}H_{27}, C_2H_5, O_2$
Kohlenstoff	75,91	76,10
Wasserstoff	11,98	11,93
Sauerstoff	12,11	11,97
	100,00	100,00.

Cimicinsaures Aethyl löst sich sehr leicht in Alkohol und wird in dieser Lösung durch Kalihydrat rasch zersetzt.

Ueber die chemische Natur der im lebenden Thier der Cimicinsäure beigemengten widrigriechenden Substanz habe ich leider keinen bestimmten Aufschlufs erhalten können. Dieselbe ist bei Luftzutritt äufserst leicht veränderlich, so dafs, wenn man die frischen Thiere unter wenig Alkoho im halbgefüllten Glase oft schüttelt und frische Luft eintreten läfst, der Geruch, ohne dafs erhebliche Verdunstung stattfinden konnte, verschwindet, während er sich hält, wenn die Thiere mit Alkohol im ganz gefüllten Glase gut verschlossen aufbewahrt werden. Durch dieses Verhalten wurde ich zu der Meinung veranlafst, der Geruch sei einem aldehydartigen Körper eigenthümlich, und versuchte daher, ob bei Destillation von cimicinsaurem mit ameisensaurem Natron, oder bei Behandlung von dem Chlorür der Cimicinsäure mit

Kupferwasserstoff der Geruch der frischen Thiere auftrete, was jedoch nicht der Fall war; ich mufs daher die Entscheidung dieses Gegenstandes auf meine spätere Untersuchung verschieben.

Heidelberg, den 10. Februar 1860.

Ueber die Natur der Allophansäure;

von *Adolf Baeyer*.

(Der Brüsseler Academie vorgelegt im August 1859.)

Schon vor langer Zeit haben Liebig und Wöhler *) durch die Einwirkung von Cyansäure auf Alkohol einen merkwürdigen Körper kennen gelehrt, den sie zuerst für Cyansäureäther hielten, und erst später, als sie die Verschiedenheit in der Zusammensetzung erkannten, aus diesem Grunde Allophansäureäther benannten. Richardson **) und Schlieper ***) stellten die entsprechenden Methyl- und Amylverbindungen dar, die in ihrem Verhalten grofse Aehnlichkeit mit der Aethylverbindung zeigen.

Liebig und Wöhler †) betrachteten ihre Verbindung als den Aether einer eigenthümlichen Säure, und wurden besonders durch das Verhalten derselben gegen Alkalien in der Kälte in dieser Ansicht bestärkt, indem es ihnen gelang,

*) Pogg. Ann. XX, 395; diese Annalen LVIII, 260; LIX, 291; Liebig, diese Annalen XXI, 125.

**) Diese Annalen XXIII, 138.

***) Diese Annalen LIX, 23.

†) Diese Annalen LIX, 291.

auf diesem Wege ein entsprechendes Baryt- und Kalisalz darzustellen. Gerhardt *) verglich die Allophansäure mit der Carbaminsäure und leitete sie vom kohlensauren Harnstoff ab, wie die Carbaminsäure vom doppelt-kohlensauren Ammoniak. Das Zerfallen der allophansauren Salze beim Erhitzen in kohlensaures Salz und Harnstoff diente dieser Ansicht zur Stütze.

Aufser den beiden eben angeführten Zersetzungen der Allophanverbindung existirt noch eine dritte, nämlich in Cyanursäure und Alkohol. Allophansäureäther trocken erhitzt spaltet sich in Alkohol und Cyanursäure, und eben so liefern kochende Alkalien mit demselben Cyanursäuresalz und Alkohol. Mir scheint diese letztere Zersetzung Anhalt zu geben für eine Ansicht, die nicht nur ein einfacher Ausdruck für die bekannten allophansauren Verbindungen ist, sondern auch die im folgenden beschriebenen eigenthümlichen Körper auf eine zwanglose Weise an jene anreiht.

Da man bisher nur die Einwirkung der Cyansäure auf einsäurige Alkohole studirt hatte, so fand ich mich veranlafst, ihr Verhalten gegen Glycol und Glycerin zu untersuchen.

Das *Glycerin* absorbirt mit Leichtigkeit die Dämpfe der Cyansäure und verwandelt sich dabei in eine weifse klebrige Masse. Diese löst sich in Alkohol mit Zurücklassung von etwas Cyamelid und liefert beim Erkalten einer heifs gesättigten Lösung kleine durchscheinende Warzen, die harte Krusten bilden. Zum vollständigen Auskrystallisiren ist oft viel Zeit nöthig, besonders wenn noch viel Glycerin zugegen ist; man thut daher besser das Rohproduct zuerst mit etwas kaltem Alkohol zu waschen. Die Warzen noch einmal umkrystallisirt und bei 100° getrocknet gaben folgende Zahlen :

---

*) Traité de chim. org. I, 416.

I. 0,4626 Grm. mit chromsaurem Blei und metallischem Kupfer verbrannt lieferten 0,5672 Grm. CO_2 und 0,2401 Grm. HO.

II. 0,5245 Grm. gaben 0,6502 CO_2 und 0,2716 HO.

III. 0,3678 Grm. gaben 0,4010 Pt.

Hiernach ergeben sich folgende Zahlen :

	berechnet	gefunden I.	gefunden II.	gefunden III.
C_{10}	33,7	33,5	33,8	—
H_{10}	5,6	5,7	5,7	—
O_{10}	—	—	—	—
N_2	15,7	—	—	15,5.

Die Substanz besitzt also die Zusammensetzung $C_{10}H_{10}O_{10}N_2$, sie ist eine Addition von 2 Moleculen Cyansäure und einem Molecul Glycerin :

$$2\,(C_2NHO_2) + C_6H_8O_6 = C_{10}H_{10}O_{10}N_2.$$

Das allophansaure Glycerin besitzt weder Geruch noch Geschmack, löst sich langsam aber reichlich in Wasser und ziemlich leicht in kochendem Alkohol, aus dem es sich beim Erkalten in Warzen abscheidet. Trocken erhitzt schmilzt es etwa bei 160° zu einer farblosen Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer gelatinösen Masse erstarrt. Steigert man die Temperatur, so entwickelt sich sehr viel kohlensaures Ammoniak und die Masse bräunt sich schliefslich, unter Verbreitung eines Geruches nach verbranntem Horn. Durch verdünnte Säuren wird es in der Kälte nicht zersetzt, concentrirte Schwefelsäure und Salpetersäure zerstören dasselbe unter Entwickelung von Kohlensäure. Mit Barythydrat und Wasser zusammengerieben löst es sich mit Leichtigkeit, aber die klare filtrirte Lösung setzt schon nach kurzer Zeit einen voluminösen, aus mikroscopischen Nadeln bestehenden Niederschlag ab, der kohlensaurer Baryt ist. Selbst wenn die Menge des Baryts unzureichend ist, findet diefs statt, und

ich habe vergeblich versucht, auf diese Weise allophansauren Baryt zu erhalten. Eine gewisse Menge scheint sich jedoch zu bilden, da die Flüssigkeit selbst nach langem Stehen noch durch Erhitzen kohlensauren Baryt ausscheidet. Setzt man bei unzureichendem Baryt Alkohol der Flüssigkeit zu, so erhält man allophansaures Aethyl, wahrscheinlich in Folge einer katalytischen Wirkung. Beim Erhitzen einer Lösung von Barythydrat und allophansaurem Glycerin erhält man nichts anderes als kohlensauren Baryt, Harnstoff und Glycerin. In alkoholischer Kalilösung ballt die Glycerinverbindung zuerst zu einer klebrigen Masse zusammen, löst sich allmälig darin auf und scheidet lange Nadeln aus, die sich nach einiger Zeit in kleine voluminöse Nädelchen verwandeln. Diese Nadeln scheinen mir äthylkohlensaures Kali zu sein; allophansaures Kali konnte ich nicht entdecken.

Glycol absorbirt die Dämpfe der Cyansäure mit mehr Energie wie das Glycerin, und es ist defshalb zweckmäfsig, das Gefäfs während der Reaction abzukühlen. Man erhält so eine feste weifse Masse, die sich in kochendem Alkohol löst. Beim Erkalten setzen sich farblose glänzende Blätter von allophansaurem Glycol ab. Bei 100° getrocknet gab diese Substanz folgende Zahlen :

I. 0,4036 Grm. Substanz gaben 0,4909 CO_2 u. 0,2093 HO.
II. 0,4560 Grm. gaben 0,5492 CO_2 u. 0,2316 HO.
III. 0,4128 Grm. gaben 1,2737 Platinsalmiak.

Hieraus ergeben sich folgende Werthe :

		Gefunden		
	Berechnet	I.	II.	III.
C_8	32,5	33,0	32,9	—
H_8	5,4	5,7	5,6	—
O_8	—	—	—	—
N_2	19,2	—	—	19,2.

Das allophansaure Glycol entspricht also genau der Glycerinverbindung :

$$2\,(C_2NHO_2) + C_4H_6O_4 = C_8H_8O_8N_2.$$

In Alkohol und Wasser löst es sich leichter wie diese, ist ohne Geschmack und Geruch und schmilzt bei 160° ohne Zersetzung zu einer klaren farblosen Flüssigkeit, die beim Erhalten krystallinisch erstarrt. Stärker erhitzt entwickelt es kohlensaures Ammoniak und eine dicke Flüssigkeit destillirt über, während wenig Cyanursäure zurückbleibt. Concentrirte Säuren zersetzen dasselbe; gegen Barythydrat verhält es sich wie die Glycerinsubstanz, eben so mit alkoholischer Kalilösung. Concentrirte wässerige Kalilauge zersetzt es ebenfalls ohne Bildung von Cyanursäure.

Die Bildungsweise der beiden so eben beschriebenen Substanzen ist vollkommen der des allophansauren Aethyls entsprechend. Zwei Molecule Cyansäure vereinigen sich immer mit einem Molecul Alkohol, mag dieser nun ein-, zwei- oder dreisäurig sein :

$2\,(C_2NHO_2) + C_4H_6O_2 = C_8H_8O_6N_2$ allophansaures Aethyl
$2\,(C_2NHO_2) + C_4H_6O_4 = C_8H_8O_8N_2$ allophansaures Glycol
$2\,(C_2NHO_2) + C_6H_8O_6 = C_{10}H_{10}O_{10}N_2$ allophansaures Glycerin.

Man kann Liebig's und Wöhler's Betrachtung des allophansauren Aethyls auch auf die beiden anderen Substanzen ausdehnen und sie als basische Aether des Glycols und Glycerins ansehen, entsprechend dem einfach-essigsauren Glycol und dem Monacetin :

Allophans. Aethyl	Allophans. Glycol	Allophans. Glycerin
$\left.\begin{matrix}C_4H_3N_2O_4\\C_4H_5\end{matrix}\right\}O_2$	$\left.\begin{matrix}C_4H_3N_2O_4\\C_4H_4\\H\end{matrix}\right\}O_4$	$\left.\begin{matrix}C_4H_3N_2O_4\\C_6H_5\\H_2\end{matrix}\right\}O_6.$

Indessen spricht das Verhalten unserer Verbindungen nicht sehr für eine solche Ansicht. Einerseits wäre es nämlich auffallend, dafs die Wirkung der Cyansäure bei der Bildung basischer Aether stehen bleibt, und andererseits kann

man nicht einsehen, wefshalb die Glycerin- und die Glycolsubstanz sich anders gegen Alkalien verhalten sollten, wie die Aethylverbindung. Offenbar müfste bei dieser Betrachtungsweise die Allophansäure sich in gleicher Weise auf Baryt übertragen lassen.

Gerhardt's Ansicht, die Allophansäure als Kohlensäure + Harnstoff zu betrachten, ist allerdings der Ausdruck der endlichen Zersetzung dieser Körper, sie scheint mir aber auch weiter nichts zu sein.

Wie schon oben erwähnt worden, kann man aufserdem die Allophansäure mit der Cyanursäure vergleichen. Man kann sich vorstellen, dafs, ebenso wie sich 3 Molecule Cyansäure zu einem Molecul Cyanursäure vereinigen, sich auch 2 Molecule Cyansäure und 1 Molecul Alkohol zu einem Ganzen verbinden, dem allophansauren Aether. Und wie sich die Cyanursäure beim Erhitzen wieder in Cyansäure spaltet, so zerfällt auch die Aethylverbindung in die Elemente, aus denen sie entstanden. Eine Verbindung der Eugensäure, die ich sogleich näher beschreiben werde, zeigt dasselbe Verhalten; beim Erhitzen destillirt Eugensäure über, es bleibt Cyanursäure zurück, die offenbar durch eine Umlagerung der Cyansäuremolecule entstanden, und welche durch weiteres Erhitzen wie bekannt diesen Körper in Freiheit setzt.

Die Cyanursäure kann man nun auf verschiedene Weise betrachten. Man kann sie ansehen als eine additionelle Moleculararaneinanderlagerung, oder als drei Ammoniake, die durch eben so viel Carbonyle zusammengehalten werden, oder auch endlich als die dem festen Chlorcyan entsprechende dreibasische Säure mit dem dreiatomigen Radical Cy_3. Die beiden ersten Ansichten machen die Vergleichung mit der Allophansäure sehr leicht. In dem einen Falle tritt ein Mol. Alkohol, Glycol oder Glycerin an die Stelle eines Mol. Cyansäure, in dem andern schnallt ein Carbonyl- anstatt eines

Cyansäuremoleculs das eines Alkohols an den Rest. Dagegen widerstrebt natürlich die Annahme des dreiatomigen Radicals Cy_3 einer jeden solchen Vergleichung, da in der Allophansäure nur 2 Cy zur Verfügung stehen. Und wenn man dieses mehratomige Radical als characteristisch für die Cyanursäure und die ganze Gruppe verdreifachter Cyanverbindungen ansieht, so wird damit auch jede Aehnlichkeit dieser Verbindungen mit den Allophanaten aufgehoben.

Cyanursäure

$$\left.\begin{matrix}Cy\\H\end{matrix}\right\}\Theta \quad \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}N \quad \left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime\prime}{Cy_3}\\H_3\end{matrix}\right\}\Theta_3$$

$$\left.\begin{matrix}Cy\\H\end{matrix}\right\}\Theta \quad \left.\begin{matrix}C\Theta\\H\end{matrix}\right\}N$$

$$\left.\begin{matrix}Cy\\H\end{matrix}\right\}\Theta \quad \left.\begin{matrix}C\Theta\\C\Theta\end{matrix}\right\}N$$

Allophans. Aethyl | Allophans. Glycol

$$\left.\begin{matrix}Cy\\H\end{matrix}\right\}\Theta \quad \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}N$$

$$\left.\begin{matrix}Cy\\H\end{matrix}\right\}\Theta \quad \left.\begin{matrix}C\Theta\\H\end{matrix}\right\}N$$

$$\left.\begin{matrix}C_4H_5\\H\end{matrix}\right\}\Theta \quad \left.\begin{matrix}C\Theta\\C_4H_4\\H\end{matrix}\right\}\Theta_2.$$

Dagegen scheint das abweichende Verhalten der Glycerin- und Glycolverbindung gegen Barythydrat nur im ersten Augenblick ihrer Vergleichung mit der Aethylverbindung der Cyanursäure widersprechend. In der That, mag man nun annehmen, dafs ein doppelter Austausch zwischen C_4H_4 und C_6H_5 einerseits mit 2 Ba und 3 Ba andererseits stattfindet, oder dafs 2 oder 3 Molecule Barythydrat an die Stelle des Glycols und Glycerins treten, so befindet sich doch immer 2- oder 3mal so viel Barythydrat in dem Rahmen der Verbindung, wie beim allophansauren Baryt. Und es kann gar nicht Wunder nehmen, wenn dieser Ueberschufs von Baryt in der Verbindung in der Kälte schon eben so wirkt wie der freie Baryt beim Erhitzen auf den allophansauren; es ist

diefs mit anderen Worten eine Wirkung des Barythydrats in statu nascenti.

Allophans. Glycol

$$\begin{matrix} C_2NHO_2 \\ C_2NHO_2 \\ C_4H_6O_4 \end{matrix} + Ba_2H_2O_4 = \begin{matrix} C_2NHO_2 \\ C_2NHO_2 \\ Ba_2H_2O_4 \end{matrix} + C_4H_6O_4 = \overset{\text{Harnstoff}}{N_2C_2O_2H_4} + C_2O_6Ba_2 + \overset{\text{Glycol}}{C_4H_6O_4}.$$

Die Cyansäure wirkt auf ähnliche Weise wie auf die Alkohole auch auf Körper, die wenig Aehnlichkeit mit diesen bieten.

Eugensäure verschluckt z. B. begierig die Dämpfe derselben und verwandelt sich in eine dicke Masse, die in heifsem Alkohol gelöst beim Erkalten lange glänzende Nadeln liefert. Diese bei 100° getrocknet lieferten folgende Zahlen bei verschiedenen Darstellungen :

I. 0,2432 Grm. gaben 0,5084 CO_2 und 0,1278 HO.
II. 0,3620 Grm. gaben 0,7605 CO_2 und 0,1857 HO.
III. 0,1857 Grm. gaben 0,3948 CO_2 und 0,0993 HO.
IV. 0,2781 Grm. gaben 0,4988 Platinsalmiak.

Das Resultat hiervon ist :

	Berechnet	Gefunden I.	Gefunden II.	Gefunden III.
C_{24}	57,6	57,0	57,3	57,9
H_{14}	5,6	5,8	5,7	5,9
N_2	11,2	—	—	11,3
O_8	—	—	—	—

Diese Substanz ist also auch *allophansaure Eugensäure :*

$$2\,(C_2HNO_2) + C_{20}H_{12}O_4 = C_{24}H_{14}N_2O_8.$$

Die Eugenallophansäure ist nicht in Wasser löslich, wenig in kaltem, reichlich in heifsem Weingeist. Sie besitzt eine starke Krystallisationskraft, so dafs selbst kleine Mengen einer Lösung verhältnifsmäfsig lange Nadeln liefern. Die Verbindung ist leicht in Aether löslich, ohne Geruch und Geschmack, besitzt Seideglanz und ist an der Luft beständig.

Concentrirte Säuren zersetzen dieselbe; Barythydrat mit ihr und Wasser zusammengerieben giebt einen dicken Brei, der aus eugensaurem und allophansaurem Baryt besteht. Mit alkoholischer Kalilösung scheint sie kein allophansaures Kali zu geben. Beim Erhitzen zersetzt sich die Eugenallophansäure in Eugensäure und Cyanursäure, weil die Cyansäure nicht wie in der Glycerin- und Glycolverbindung die Elemente des Wassers vorfindet, um kohlensaures Ammoniak zu geben.

Die so eben besprochenen Verbindungen haben noch von einer anderen Seite einiges Interesse. Glycol und Eugensäure und besonders Glycerin sind Körper, die nicht viel Neigung besitzen, krystallinische Verbindungen zu geben, während ihre Allophanate mit grofser Leichtigkeit krystallisiren. Wenn nun, wie zu vermuthen ist, dieser Umstand auch bei anderen ähnlichen Verbindungen stattfindet, so kann man vielleicht diefs benutzen, um Körper, die durch ihre physikalischen Eigenschaften der Untersuchung Hindernisse in den Weg legen, in eine für die Analyse geeignete Form zu bringen. Und vielleicht können diese Verbindungen unter Umständen selbst dazu dienen, das Moleculargewicht zu bestimmen, wo die gewöhnlichen Mittel nicht ausreichen.

Aus dem Verhalten der Eugensäure gegen Cyansäure ergiebt sich, dafs dieser Körper wenigstens hierin den Alkoholen anzureihen ist, da die Aldehyde sich nicht direct verbinden, sondern unter Austritt von Kohlensäure Trigensäuren bilden. Die Verbindung mit dem gewöhnlichen Aldehyde ist schon von L i e b i g und W ö h l e r dargestellt und ich habe mit dem Baldrianaldehyde die entsprechende Trigensäure erhalten :

$$C_{10}H_{10}O_2 + 3\ (C_2NHO_2) = C_2O_4 + C_{14}H_{13}N_3O_4.$$

Man kann diese Substanzen als Cyanursäure betrachten, in der das Radical Carbonyl durch C_4H_4 oder $C_{10}H_{10}$ vertreten ist.

Cyanursäure	Trigensäure	Baldriantrigensäure
N^{H}_{H}	N^{H}_{H}	N^{H}_{H}
$N^{\Theta O}_{H}$	$N^{\Theta O}_{H}$	$N^{\Theta O}_{H}$
$N^{\Theta O}_{\Theta O}$	$N^{\Theta O}_{\Theta_2 H_4}$	$N^{\Theta O}_{\Theta_5 H_{10}}$.

Schliefslich bemerke ich noch, dafs ich mich mit Vortheil zur Darstellung der Cyansäure anstatt einer Retorte eines Verbrennungsrohres bedient habe, das rechtwinkelig umgebogen und so in einem Verbrennungsofen angebracht ist, dafs man das Knie noch erhitzen kann. Fängt man nun von diesem an das Rohr langsam zu erhitzen, so erleidet man viel weniger Verlust durch Bildung von Cyamelid, als wenn man in einer Retorte operirt, vorzüglich wenn die Natur des Versuchs es gestattet, zu gleicher Zeit einen langsamen Strom von Kohlensäure über die Cyanursäure streichen zu lassen.

Notiz über die Ausdehnung homologer Flüssigkeiten;

von *D. Mendelejeff.*

Die Volumveränderung durch Erwärmung läfst sich ausdrücken durch die Formel :

$$V_t = 1 + at + bt^2 + ct^3 + \ldots\ldots \qquad \text{I.}$$

in welcher das Volumen bei $0^0 = 1$ und das bei $t^0 = V_t$ gesetzt. Dieselbe zeigt, dafs der Ausdehnungscoëfficient α für verschiedene Temperaturen nicht gleich bleibt. Bei t^0 ist der wahre Ausdehnungscoëfficient *) :

---

*) Coëfficient réel de dilatation à t^0; Regnault, Relation des expériences . . . . . des machines à vapeur; Paris 1847, T. I, p. 328.

$$\alpha_t = \frac{dV}{dt} = a + 2bt + 3ct^2 + \ldots.. \qquad \text{II.}$$

Wenn man die homologen Reihen betrachtet, so ist leicht zu bemerken, dafs der regelmäfsigen Veränderung in der Zusammensetzung ihrer Glieder keineswegs eine solche in den Ausdehnungscoëfficienten derselben entspricht. Mit dem Steigen des Aequivalents steigt in einigen homologen Reihen zugleich auch α (z. B. bei 0° für benzoësaures Methyl α = 0,000897, für benzoësaures Aethyl α = 0,000931); in den anderen dagegen sinkt der Ausdehnungscoëfficient mit dem Steigen des Aequivalents (z. B. für Alkohole). Endlich in der Reihe der Fettsäuren findet das Eine und das Andere statt*).

Ameisensäure α (bei 20°)	= 0,001095	nach Kopp	
Essigsäure „ „ „	= 0,001076	„ „	
Propionsäure „ „ „	= 0,001117	„ „	
Buttersäure „ „ „	= 0,001075	„ „	0,001063 n. Pierre
Valeriansäure „ „ „	= 0,001046	„ „	

Wenn man aber die Coëfficienten der Veränderungen des specifischen Gewichtes aller bisher untersuchten Homologen untereinander vergleicht, so gilt folgendes Gesetz: *mit dem Steigen des Aequivalents bei Homologen sinkt der erwähnte Coëfficient.*

Die letzte Gröfse drückt die Veränderung des specifischen Gewichtes für 1° C. aus. Für die Bestimmung dieser Gröfse braucht man nur das specifische Gewicht des Körpers bei 0° (= D_o) und die Formel I der Volumveränderung bei Erwärmung zu kennen. Das specifische Gewicht bei t° sei D_t und die gesuchte Gröfse β_t, so ist:

$$D_t : D_o = V_o : V_t = 1 : (1 + at + bt^2 + ct^3 + \ldots..)$$

$$\text{woher } D_t = \frac{D_o}{1 + at + bt^2 + ct^3 + \ldots..}$$

*) Die Zahlenwerthe sind entnommen aus dem Jahresbericht von Liebig und Kopp für 1847 und 1848, S. 61 u. s. w., für 1851 S. 49 und für 1855, S. 34.

und $\beta_t = \frac{dD_t}{dt} = - D_o \frac{a + 2bt + 3ct^2 + \ldots\ldots}{(1 + at + bt^2 + ct^3 + \ldots\ldots)^2}$ III.

Bei geringer Gröfse von t^0 wird annähernd:

$\beta_t = - D_o [a + 2(b-a^2) t + 3(c + a^3 - 2ab) t^2] \ldots\ldots$ IV.

Wenn die den benachbarten Temperaturen t_1 und t_2 entsprechenden specifischen Gewichte D_1 und D_2 bekannt sind, so kann

$$\beta_{\frac{t_1+t_2}{2}} = \frac{D_1 - D_2}{t_1 - t_2} \quad \text{V.}$$

gesetzt werden, weil bei den meisten Körpern β sich mit der Veränderung der Temperatur sehr langsam und regelmäfsig ändert.

So zum Beispiel für Alkohol, bei welchem nach Kopp $D_o = 0{,}80950$ und:

$V_t = 1 + 0{,}00104139\ t + 0{,}0000007836\ t^2 + 0{,}000000017618\ t^3$.

Also nach III (genau) $\beta_{20^0} = - 0{,}000847$
„ IV (annähernd) „ $= - 0{,}000851$
„ V (annähernd) „ $= - 0{,}000850$,

wenn $D_{15^0} = 0{,}79687$ und $D_{25^0} = 0{,}78837$. Die Unterschiede der Zahlen liegen gewifs innerhalb der Gränzen der Beobachtungsfehler.

Für einige Flüssigkeiten habe ich β nach der Formel V berechnet; dabei suchte ich das specifische Gewicht möglichst genau zu bestimmen. Für meine Versuche ist der mittlere Beobachtungsfehler $= \frac{D}{20000}$ *). Als Beispiel führe ich Glycerin an. Dieser Körper war wasserhell, frei von Beimischungen (Wasser, Säuren, Fett und Mineralsubstanzen) und destillirte im verdünnten Raum ohne Spur von Zersetzung **). Wenn man das specifische Gewicht des

*) Compt. rend. 1860, Nr. 1.

**) Das von mir untersuchte Glycerin siedet bei $759{,}7^{mm}$ Druck (corrigirt) bei 290^0 sehr constant; diese Temperatur ist im Dampf gemessen und nach Kopp (diese Ann. XCIV, S. 262) corrigirt.

Wassers bei 4° = 1 (bei 0° = 0,99988) setzt, so ist für Glycerin D_1 bei 16°,6 = 1,26244 und bei 6°,7 D_2 = 1,26949; folglich bei 11°,6 für Glycerin β = — 0,000698. Für gereinigte salicylige Säure (corrigirter Siedepunkt = 178°,2, bei Normaldruck) ist bei 16°,0 β = — 0,00092.

Da die Zahlengröfse für alle Körper (aufser Wasser und wässerige Lösungen in der Nähe ihres Schmelzpunktes) negativ ist, so kann man bei der Vergleichung dieser Zahlengröfsen von ihrem Vorzeichen absehen.

Als Belege für das erwähnte Gesetz bezüglich des Zusammenhanges von β mit dem Aequivalentgewichte der Homologen mögen folgende Beispiele dienen.

Ameisensäure	bei 20° β = 0,001204,	bei 100° β = 0,00128	nach Kopp,
Essigsäure	„ „ „ „ 0,001110	„ „ „ „ 0,00120	„ „
Propionsäure	„ „ „ „ 0,001087	„ „ „ „ 0,00110	„ „
Buttersäure	„ „ „ „ 0,001019	„ „ „ „ 0,00105	„ „
Valeriansäure	„ „ „ „ 0,000978	„ „ „ „ 0,00104	„ „.

	Methylalkohol	Aethylalkohol	Amylalkohol
Bei 0° nach Kopp	0,000923	0,000842	0,000802
„ „ „ Pierre	0,000973	0,000855	0,000736
„ 20° „ Kopp	0,000935	0,000847	0,000763
„ „ „ Pierre	0,000975	0,000876	0,000752.

Für Aetherarten nach Kopp, bei 20° : β :

	Methyläther	Aethyläther	Amyläther
Ameisensaurer	0,001442	0,001269	unbekannt
Essigsaurer	0,001299	0,001190	0,000989
Propionsaurer	unbekannt	0,001164	unbekannt
Buttersaurer	0,001108	0,001071	„
Valeriansaurer	0,001031	unbekannt	0,000880.

Oxalsaures	Methyl	bei 100° : β =	0,001273	n. Kopp
„	Aethyl	„ „ „ „	0,001210	„ „
Bernsteinsaures	„	„ „ „ „	0,001071	„ „
Benzoësaures	Methyl	„ 20° „ „	0,000991	„ „
„	Aethyl	„ „ „ „	0,000959	„ „
„	Amyl	„ „ „ „	0,000831	„ „

———————

*) Bei Siedepunkt : Methylalkohol (65°,2) : β = 0,000989; Aethylalkohol (78°,4) : 0,001001; Amylalkohol (bei 131°,6) : 0,001104, nach Kopp.

Benzoëaldehyd	bei	20° :	β	= 0,000939	n. Kopp		
Cumenaldehyd	„	„	„	„ 0,000813	„ „		
Essigaldehyd	„	0°	„	„ 0,001238	„ „	0,001331	nach Pierre
„	„	20°	„	„ 0,001368	„ „	0,001512	
Valerianaldehyd	„	0°	„	„ 0,000983	„ „		
„	„	20°	„	„ 0,001026	„ „		
Benzin, nach Kopp,	„	0°	„	„ 0,001056,	bei 20°	0,001060	
Cymen, „ „	„	„	„	„ 0,000825,	„ „	0,000813	
Aethylenchlorür	„	20°	„	„ 0,001436	nach Pierre		
Butylenchlorür	„	„	„	„ 0,001103	„ Kopp.		

Bei 0° nach Kopp (K.) und Pierre (P.) für Haloïdätherarten : β :

von	Chlor-	Brom-	Jod-Aetherarten
Methyl	unbekannt	0,002349 P.	0,002637 P.
Aethyl	0,001451 P.	0,001970 P.	0,002251 P.
Amyl	0,001049 P. u. K.	0,001192 P.	0,001416 K.

Die angeführten Zahlen zeigen zugleich, dafs bei den niedrigsten Gliedern einer Reihe die Abnahme der Zahlenwerthe von β für die Veränderung der Zusammensetzung um CH^2 (C = 12, H = 1) rascher vor sich geht, als bei den höheren Gliedern *).

Heidelberg, 3. Februar 1860.

Beobachtungen über die Selensäure und einige selensaure Salze;

von *Emil Wohlwill* **).

Das erste Jahrzehnt nach der Begründung und allseitigen Durchführung der Lehre vom Isomorphismus war ohne

*) Meine Untersuchungen über die Cohäsion der Flüssigkeiten machen den innigen Zusammenhang zwischen Cohäsion und Ausdehnung der Flüssigkeiten höchst wahrscheinlich. Die weiteren Untersuchungen darüber behalte ich mir vor.

**) Auszug aus der Inaugural-Dissertation des Verf.; Göttingen 1860.

Zweifel das reichste an Beobachtungen, die dieser Theorie zur Bestätigung dienen. In dieses Jahrzent fällt auch die Entdeckung der Selensäure und die Untersuchung über die Reihe ihrer Salze. Das Ergebnifs dieser Untersuchung war vielleicht der gröfste Triumph, den die neue Lehre feiern konnte. Man kann behaupten, sie hätte um der selensauren Salze willen aufgestellt werden müssen, hätte nicht die scharfsinnigste Beobachtung zuvor schon die beiden anderen Doppelreihen erkannt und durchforscht, die in gleicher Ausdehnung, wie die der schwefelsauren und selensauren Salze, der krystallochemischen Lehre Hauy's widersprachen. Historisch sehen wir die Entdeckung der Selensäure aus der bereits unbestrittenen Annahme jener Gesetze entspringen. Zur Gewinnung des Selens aus Selenblei wurde dieses mit Salpeter zusammengeschmolzen, die Lösung gab Krystalle in der Form des schwefelsauren Kali's. Der Anblick dieser Form und die Kenntnifs des angewandten Materials war hinreichend, um die bis dahin unbekannte höhere Oxydationsstufe des Selens dargestellt zu sehen *).

Mitscherlich's Untersuchungen über die Salze der Selensäure **) haben ihr wesentliches Interesse in der Durchführung dieser ersten Beobachtung über das ganze Gebiet der Salze. In vergleichender Zusammenstellung mit den entsprechenden schwefelsauren und chromsauren Salzen finden wir hier eine reiche Zahl von Beispielen für alle die mannigfaltigen Abstufungen, die im Gebiete des Isomorphismus wie des Dimorphismus zu unterscheiden sind, zugleich auch für die merkwürdigen, früher kaum gekannten Veränderungen, die mit der Form der Wassergehalt der Krystallisationen aus gleicher Lösung bei veränderter Temperatur erleidet. Auch

---

*) Pogg. Ann. IX, 623.

**) Pogg. Ann. XI, 323; XII, 137; XVIII, 168.

die ersten Beobachtungen über die Umsetzungen, die selbst im festen Krystall bei einigen Salzen stattfinden, wenn sie höherer Temperatur ausgesetzt werden, fallen in das Gebiet dieser Untersuchungen.

Nach den viel umfassenden Arbeiten Mitscherlich's sind nur noch ganz vereinzelt minder wichtige Mittheilungen über selensaure Salze veröffentlicht. Köhler untersuchte die Quecksilbersalze*); Marignac stellte neuerdings für das quadratisch krystallisirende Nickelsalz die Formel $NiOSeO^3+6$ aq. aufser Zweifel, wie sie seinen Untersuchungen über das isomorphe schwefelsaure Salz entspricht**).

Die Seltenheit des Materials auf der Einen Seite, auf der anderen die fast sichere Aussicht, nach Mitscherlich's Untersuchungen nur geringe Ausbeute zu finden, mögen diese Vernachlässigung erklären. Die ausnahmslos bei allen untersuchten Salzen bestätigte Isomorphie mit den entsprechenden schwefelsauren bot für den Forscher nur eine geringe Verlockung in der Aufgabe, die noch bestehenden Lücken auszufüllen.

In der Hauptsache wird allerdings jede weitere Untersuchung über selensaure Salze nur die spärlichen Lücken der Mitscherlich'schen Darstellung zu ergänzen haben.

Doch finden sich innerhalb dieser Lücken noch mehrere nicht unwichtige Fragen zu erledigen. So schien es mir einer Untersuchung werth, zu ermitteln, ob die merkwürdigen Thatsachen, die sich bei den Vitriolen in den isomorphen Mischungen zeigen, in ähnlicher Weise bei den selensauren Salzen, sowie bei den Mischungen beider Arten von Salzen wiederkehren.

Auf die Anregung des Herrn Prof. Wöhler und nach dessen immer bereitwilligen Rathschlägen habe ich die Ge-

*) Pogg. Ann. LXXXIX, 146.

**) Ann. des Mines T. IX (1856).

legenheit benutzt, eine Reihe von Versuchen über die Bildung und Darstellung der Selensäure vorzunehmen und ferner die bisher zum mindesten nicht veröffentlichte Darstellung von Alaunen der Selensäure zu versuchen.

---

1) *Ueber Bildung und Darstellung der Selensäure.*

Die schweflige und die selenige Säure zeigen neben der Analogie ihrer Zusammensetzung wesentliche Unterschiede im chemischen Verhalten. Die selenige Säure wird leicht und durch viele Körper reducirt, als feste selenige Säure schon durch den Staub der Atmosphäre, und auch aus concentrirter Lösung findet an der Luft allmälig eine Ausscheidung von Selen statt. Dagegen wird die wässerige schweflige Säure schon an der Luft nach einiger Zeit zu Schwefelsäure oxydirt. Trockenes Sauerstoffgas, über selenigsaure Salze bei erhöhter Temperatur geleitet, schien keine Oxydation zu bewirken.

Während die schweflige Säure wesentlich eine reducirende Verbindung ist, nimmt die selenige Säure nur von wenigen der stärksten Oxydationsmittel mehr Sauerstoff an; sie fällt kein Chlorür aus Sublimatlösung, sie fällt nur ein selenigsaures Salz aus Kupferlösungen, wenn man das Verfahren anwendet, bei dem die schwefligsauren Alkalien rothes schwefligsaures Kupferoxydoxydul bilden, und so ist sie vermuthlich wirkungslos in den meisten Fällen, wo die eigentlich reducirende Wirkung der schwefligen Säure hervortritt.

Bekannt ist, dafs weder Salpetersäure noch Königswasser die selenige Säure höher oxydiren; dagegen erhält man Selensäure durch Schmelzen selenigsaurer Alkalien mit Salpeter; Selensäure wird auch sogleich und ausschliefslich gebildet, wenn man pulverförmiges gefälltes Selen, oder selbst das Rohmaterial, den getrockneten selenhaltigen Hüttenrauch,

mit Salpeter schmilzt. (Bei diesem Verfahren ist jedoch mit der heftigen Verpuffung ein unvermeidlicher Verlust an Selen verbunden.) Ferner wirkt, wie zuerst H. Rose beobachtete*), Chlor oxydirend auf die in Lösung befindliche selenige Säure, indem sich neben Selensäure Chlorwasserstoffsäure bildet.

Dieselbe Oxydation findet statt, wenn man Chlor unter Wasser zu metallischem Selen oder zu dem in Wasser suspendirten selenhaltigen Hüttenrauch leitet, oder wenn man diesen mit Braunstein mischt und allmälig Salzsäure hinzufügt; die Entwicklung von freiem Chlor bezeichnet hier das Ende der Einwirkung. Durch Chlor werden ebenso die Lösungen selenigsaurer Alkalien oxydirt und, wie ich gefunden habe, auch die in Wasser unlöslichen selenigsauren Salze bei Gegenwart von Wasser; es bildet sich lösliches selensaures Salz neben freier Chlorwasserstoffsäure.

Auch beim Erwärmen mit einer Lösung von chromsaurem Kali wird selenige Säure zu Selensäure oxydirt, indem sich anfangs wie bei der Einwirkung der schwefligen Säure braunes chromsaures Chromoxyd und Selensäure, dann mit grüner Farbe lösliches selensaures Chromoxyd bildet.

Mit Braunstein und Bleisuperoxyd erhitzt bildet die selenige Säure, in festem Zustand angewandt, selensaures Salz; viel schwächer wirken jene Oxydationsmittel auf die Lösung der Säure. Die Bildung einer Unterselensäure habe ich nicht beobachten können, wenn ich eine sehr concentrirte Lösung längere Zeit in der Kälte über pulverförmigem Braunstein stehen liefs.

Die Einwirkung der salpetrigen Säure auf angefeuchtetes gefälltes Selen gab nur selenige Säure.

---

*) Pogg. Ann. XLV, 337.

Die Darstellung der Selensäure geschieht aus selenigsaurem Alkali durch Schmelzen mit Salpeter, oder aus seleniger Säure und Selen mittelst Chlor. Im ersten Falle wird zur Gewinnung der freien Säure das Bleisalz gefällt und diefs nach völligem Auswaschen durch Schwefelwasserstoffgas unter Wasser zersetzt. Das selensaure Bleioxyd, wie es durch Erhitzen von Bleisuperoxyd mit seleniger Säure erhalten wird, ist durch Schwefelwasserstoff nur äufserst schwierig anzugreifen; aber auch das gefällte selensaure Bleioxyd wird nur langsam zersetzt und auch nach lange fortgesetztem Einleiten des Gases nur unvollständig. Bei der Darstellung gröfserer Mengen von Selensäure fand ich nach etwa achtstündigem Durchleiten das Schwefelblei noch überall mit unzersetztem selensaurem Salz gemischt und die Fortsetzung des Verfahrens änderte nichts. Offenbar verhindert das gebildete Schwefelblei, indem es unzersetztes Salz einschliefst, die weitere Einwirkung.

Bei der Kostbarkeit des Materials bleibt dann die Nothwendigkeit, aus dem Rückstand durch ein immer umständliches Verfahren das Selen wieder zu gewinnen. Ich habe aus solchen Niederschlägen nach jeder Darstellung nicht geringe Quantitäten vom Selen durch Schmelzen mit kohlensaurem Natron und Salpeter ausgezogen.

Als ich gelegentlich auch den Versuch machte, in dem gemengten Niederschlage das selensaure Bleioxyd mit Schwefelammonium zu reduciren, wurde allerdings die ungelöste Masse alsbald gleichmäfsig schwarz, aber die ausgezogene Flüssigkeit liefs beim Zersetzen mit Säure keinen Selengehalt erkennen. Es ergab sich, dafs alles Selen als solches dem Niederschlage beigemengt war. Der specielle Versuch zeigte, dafs Schwefelselen zwar in der Kälte leicht durch Schwefelammonium gelöst wird; erwärmt man aber den Niederschlag sogleich mit der zugesetzten Flüssigkeit, oder kocht man die

Lösung, so scheidet sich schwarzes Selen aus, während die Flüssigkeit durch aufgelösten Schwefel dunkelrothgelb gefärbt wird.

Ich fand später, dafs schon Berzelius deutlich angiebt, Lösungen von Schwefelalkali werden auf Kosten des Schwefelselens leicht höher geschwefelt *); dennoch habe ich diese Bemerkung hier nicht zurückhalten wollen, weil sie mir nicht vereinbar mit der Angabe von H. Rose scheint, nach welcher Schwefelselen durch Schwefelammonium von anderen Schwefelmetallen zu trennen wäre **).

Das zweite Verfahren zur Darstellung der Selensäure, die Oxydation mittelst Chlor, ist für die Gewinnung von Salzen ebenfalls anwendbar; allein die Umsetzung, welche die Selensäure beim Erwärmen mit der beigemengten Chlorwasserstoffsäure erleidet, hat bisher die Anwendung dieser Methode zur Bereitung reiner Selensäure ausgeschlossen.

Berzelius spricht bei Mittheilung der Rose'schen Angaben die Vermuthung aus, es möchten Selensäure und Salzsäure wohl durch Abdunsten in gelinder Wärme zu trennen sein ***); diese Vermuthung wiederlegt der Versuch. Sobald durch Abdunsten in gelinder Wärme die letzte Salzsäure entfernt scheint, hat man als Rückstand eine concentrirte Lösung von seleniger Säure, der keine Selensäure beigemengt ist. Es ist demnach zu vermuthen, dafs auch bei gewöhnlicher Temperatur die Umsetzung allmälig stattfinde. Dafür spricht vielleicht die Thatsache, dafs schweflige Säure, in der Kälte zu einem Gemenge von Selensäure und Salzsäure gesetzt, augenblicklich eine geringe Ausscheidung von Selen bewirkt, was allerdings auch auf andere Weise zu deuten wäre. Gelegent-

*) Pogg. Ann. VIII, 422.

**) Handbuch der analyt. Chemie I, 427; II, 443.

***) Jahresbericht XIX, 225.

lich sei hier erwähnt, dafs der blaue krystallinische Niederschlag, den Kupferlösungen in neutralisirten, selenige Säure haltenden Lösungen geben, eine gute Reaction bietet, wo man die Anwendung von schwefliger Säure vermeiden will.

Die Darstellung der Selensäure durch die Einwirkung von Chlor auf selenige Säure ist in einfacher Weise auch für die Gewinnung reiner Säure anwendbar zu machen.

Unmittelbar aus Selen die Selensäure darzustellen ist unvortheilhaft. Bei der Bereitung der selenigen Säure, die stets durch Auflösen von destillirtem oder gefälltem Selen in Salpetersäure stattfindet, ist die Vorsicht anzuwenden, dafs man die ziemlich concentrirte Lösung zuletzt in einer Retorte mit Vorlage eindampft. Ist nämlich die überschüssige Salpetersäure nebst dem Wasser verflüchtigt, so geräth die Flüssigkeit, die auf ein äufserst geringes Volumen reducirt erscheint und zuvor kaum im Sieden war, momentan in eine lebhaft wallende Bewegung, der unmittelbar unter heftigem Stofse das Erstarren der Masse folgt; diese feste selenige Säure hat dann ganz das schneeartige Ansehen der festen Kohlensäure. Zugleich ist die ganze Retorte mit weifsen Nebeln erfüllt, und schon ehe die Temperatur erhöht wird, besetzen den Bauch der Retorte Krystalle der sublimirten Säure. Eine Vorlage, die zu dicht an den Retortenhals gelegt war, wurde bei solcher Explosion vollständig zerschmettert. Wechselt man die Vorlage, kurz ehe die Beendigung der Verdampfung zu erwarten steht, so enthält sie nach der Explosion eine bedeutende Menge von seleniger Säure. Die eigenthümliche Erscheinung wurde nicht beobachtet, wenn das angewandte Selen bedeutende Verunreinigungen enthielt, indem dann das Erstarren allmälig erfolgt; je reiner das Selen, je geringer der Rückstand nach der Sublimation, um so plötzlicher und heftiger schien die Explosion einzutreten.

Bekanntlich sublimirt die starre selenige Säure, ohne zu schmelzen; demgemäfs erstarrt sie, nachdem das letzte lösende Wasser verflüchtigt ist, bevor sie sublimirt.

Es ist nicht unwahrscheinlich, dafs die plötzliche Wärmeentbindung, wie sie mit dem Erstarren verbunden ist, die heftige Entwickelung von Dämpfen der selenigen Säure veranlafst; diese mischen sich dann mit den Wasserdämpfen im Apparat zu den weifsen Nebeln, wie sie die gasförmige selenige Säure an feuchter Luft bildet.

Um von allen Verunreinigungen sicher zu trennen, sublimirt man die selenige Säure in den Hals der Retorte. Die sublimirte Säure, der sich bei geringster Unreinigkeit der Retorte oder an der Luft sehr leicht rothes Selen beimengt, wird mit diesem durch wenig Wasser aus dem Retortenhals gespült. Die Lösung, der das reducirte Selen beigemengt bleibt, kann unmittelbar mit Chlor behandelt werden; man kann aber auch sogleich selenigsaures Kupferoxyd fällen, am besten mit kohlensaurem Kupferoxyd, und dieses Salz unmittelbar durch Chlor zersetzen.

Im letzteren Fall hat man den Vortheil, das Ende der Operation durch die völlige Lösung des suspendirten Salzes bezeichnet zu sehen. Ist Alles gelöst, so mufs noch eine Zeit lang Chlor eingeleitet werden, da ein Theil des selenigsauren Salzes durch die freie Salzsäure in Lösung gehalten wird. Ob nun eine Lösung von seleniger Säure oder das selenigsaure Kupferoxyd der Zersetzung unterworfen sei — in beiden Fällen läfst man, ohne zu erwärmen, das freie Chlor an der Luft abdunsten und versetzt dann mit kohlensaurem Kupferoxyd, bis nichts mehr gelöst wird. Das kohlensaure Kupferoxyd ist selbstverständlich vor dem Gebrauch auf einen Gehalt an Schwefelsäure zu prüfen, am besten gar nicht aus schwefelsaurem Salz darzustellen.

War selenige Säure nicht oxydirt geblieben, so fällt sie beim Neutralisiren als selenigsaures Kupferoxyd, wird abfiltrirt und mit dem überschüssig zugesetzten kohlensauren Kupferoxyd für die nächste Darstellung der Selensäure bewahrt.

Es fällt stets etwas selenigsaures Salz, wenn man das Gemenge der Säuren vor dem Neutralisiren zu lange stehen liefs; diese wiederholte Wahrnehmung scheint mir aufser Zweifel zu setzen, dafs Selensäure und Chlorwasserstoffsäure auch in der Kälte nicht ohne Zersetzung neben einander bestehen.

Selensaures Kupferoxyd und Kupferchlorid sind nun leicht durch Fällung mittelst Alkohol oder durch Krystallisation zu trennen.

Der bläulichweifse Niederschlag von selensaurem Kupferoxyd, den Alkohol fällt, ist möglichst rasch zu filtriren und rasch mit Alkohol auszuwaschen, da das Salz ohne diese Vorsicht bald auf dem Filter krystallinisch wird und dann leicht etwas von dem Kupferchlorid einschliefst.

Nach dem Auswaschen wird in Wasser gelöst; völlig chlorfrei habe ich diese Lösung nie gefunden, doch war die Beimengung nie sehr beträchtlich.

Die alkoholische Kupferchloridlösung setzt nach einiger Zeit noch wenig krystallinisches Salz ab, das sich hauptsächlich als selenigsaures Kupferoxyd erwies.

Langwieriger, aber für die Reindarstellung sicherer, ist die Trennung durch Krystallisation. Das selensaure Kupferoxyd krystallisirt sehr gut und mit allem Flächenreichthum des Kupfervitriols aus der gemischten Lösung. Je mehr der Gehalt der Lösung an Kupferchlorid im Verhältnifs zum selensauren Salz zunimmt, um so deutlicher ausgebildete Krystalle giebt sie, zuletzt nur völlig getrennte Individuen, mit besonders scharf begrenzten Flächen. Vielleicht ist es ein allge-

meiner anwendbares Mittel, Verbindungen, die zur Zwillungsbildung und Verwachsung neigen, in guten Einzelkrystallen zu erhalten, dafs man der Lösung ein leichter lösliches Salz derselben Basis beimengt, das natürlich keine Doppelverbindung bilden darf.

Aus der Kupferchloridlösung kann man noch Krystalle von selensaurem Kupferoxyd gewinnen, bis sie bei weiterem Eindampfen selbst krystallisirt; sie enthält dann nur noch äufserst geringe Mengen von Selensäure, starker Alkohol fällt noch eine geringe Menge des selensauren Salzes aus dieser Lösung.

Um reine Selensäure darzustellen, mufs man das Kupfersalz mindestens drei Mal umkrystallisiren; ich habe drei Mal in der Regel hinreichend gefunden, um die Silberreaction auf eine ganz schwache Trübung zu reduciren; bei weniger wiederholter Krystallisation behält man stets einen Chlorgehalt in der Lösung, der genügend ist, sich nach der Zersetzung des Salzes durch die Beimengung von seleniger Säure zu äufsern.

Das selensaure Kupferoxyd wird, auf die eine oder die andere Weise gereinigt, in wenig Wasser gelöst durch einen Schwefelwasserstoffstrom mit Leichtigkeit zersetzt, die filtrirte Säure wird durch Eindampfen im Wasserbade concentrirt.

Die vorgeschlagene Methode ist schwerlich complicirter, als die bisher angewandte, und hat den Vortheil, ohne weitläufige Rückstandsarbeit nur spurenweisen Verlust am angewandten Selen einzuschliefsen.

Ist die Aufgabe die Darstellung selenigsaurer Salze, besonders der schweren Metalloxyde, so ist selbstverständlich der Weg bedeutend vereinfacht, indem man statt des kohlensauren Kupferoxydes kurzweg das kohlensaure Salz oder das Hydrat des betreffenden Metalloxyds anwendet.

2) *Ueber die isomorphen Mischungen selensaurer Salze, besonders in der Form des Eisenvitriols.*

Die Beobachtung der isomorphen Mischungen der Vitriole hat eine hervorragende Bedeutung in der Geschichte der krystallographischen Chemie; an ihre verschiedene Deutung knüpfen sich wesentlich die verschiedenen Epochen der krystallochemischen Anschauungsweise, und es steht mit gutem Grund zu vermuthen, dafs ein neuer entscheidender Fortschritt in diesen Gebieten wiederum, wenn nicht an dieselben Erscheinungen anknüpfen, doch ihnen vor Allem mehr Licht abzugewinnen suchen wird.

Die nähere Beschäftigung mit der Literatur dieses interessanten Gegenstandes hat mich auf einige Ungenauigkeiten in der gewöhnlichen historischen Darstellung geführt. Nur das Wesentliche sei hier erwähnt *). Allgemein wird Leblanc, der Entdecker des heutigen Verfahrens der Sodafabrikation, als derjenige bezeichnet, der zuerst den Kupfer-Eisenvitriol in der Eisenvitriolform dargestellt habe **). Leblanc kannte aber nach seiner eigenen Angabe ***) frühere Beobachtungen und Versuche in der gleichen Richtung; verfolgt man diese Angabe, so findet man eine einfach zusammenhängende Reihe von Beobachtungen, nirgends eine plötzliche, zufällige Entdeckung.

Dafs natürlich vorkommender oder künstlich dargestellter Eisenvitriol gröfsere oder geringere Kupfermengen enthalten könne, scheint schon früh beobachtet. Schon eine Angabe

---

*) Die Geschichte dieser Forschungen findet sich ausführlicher in meiner Dissertation, S. 25 bis 40.

**) Beudant in Ann. de chim. et de phys. IV, 412; Kopp's Geschichte der Chemie II, 405; Marx, Geschichte der Krystallkunde, S. 192.

***) Observations et mémoires de physique, vol. XXXI, p. 96.

von Basilius Valentinus deutet darauf hin*). Henckel**), der für die chemische Kenntnifs wie für die Fabrikation des Vitriols das Wichtigste geleistet hat, unterscheidet allen Vitriol als „pur martialischen, pur venerischen oder hermaphroditischen, das ist solchen, der Eisen und Kupfer in sehr ungleicher ab- und zufälliger Proportion enthält.“

Zu dieser chemischen Erkenntnifs gesellt sich die krystallographische schon in den ersten Tagen der wissenschaftlichen Krystallographie. Romé de l'Isle (1772) citirt nur, wenn er in seinem *„essai de cristallographie“* †) die Form des *gemischten* blauen Vitriols von Goslar, sowie die des Vitriols von Fahlun wörtlich als „rhomboïdale Würfel, gleich denen des Eisenvitriols“ kennzeichnet. Linné, Cronstedt, Valerius u. A. haben bereits Combinationen dieser Art beschrieben.

Monnet, der sich als Schüler Henckel's bekennt††), scheint zuerst, jenen Beobachtungen gemäfs, Versuche über das Zusammenkrystallisiren der Salze angestellt zu haben. Sein Resultat war : die Vitriole können sich nach allen Verhältnissen verbinden†††), also nicht viel mehr, als Henckel beobachtet hatte.

Leblanc *wiederholte* Monnet's Versuche; er kannte Monnet, kannte Romé de l'Isle; seine Nachfolger auf diesem Gebiet scheinen nur *seine* Untersuchungen gekannt zu haben.

Möge das Interesse des Gegenstandes diesen kleinen historischen Excurs nicht überflüssig erscheinen lassen.

---

*) Kopp's Geschichte d. Chemie IV, 170.

**) Henckel, Pyritologie oder Kies-Historie, S. 418 (1725).

†) p. 67.

††) Traité de la vitriolisation. Préface V.

†††) Observations et mémoires de physique, vol. XXXI, p. 96.

Bei meinen Versuchen über die isomorphen Mischungen selensaurer Salze ging ich von der Ansicht aus, dafs der Isomorphismus der gleichgewässerten schwefelsauren und selensauren Salze keineswegs die Nothwendigkeit einschliefse: es müsse ein analoges Verhalten auch in den Mischungen der Salze stattfinden. Ergab sich jedoch eine solche Analogie, so mufste auch in den Mischungen der Vitriole immer je Ein Salz durch das entsprechende selensaure zu ersetzen sein.

Mischungen der Vitriole werden unzweifelhaft in *allen* Formen und mit dem verschiedenen Wassergehalt gewonnen, wie er den Formen entspricht; doch ist die Aufmerksamkeit der Beobachter immer vorzugsweise den Combinationen in der Eisenvitriolform zugewandt gewesen, da diese offenbar die auffallendsten Verhältnisse bieten. Die Thatsache, dafs diese Form in den isomorphen Mischungen am häufigsten nur die einfachste Combination (Prisma und basisches Pinakoïd) zeigt, vermehrt das Besondere ihrer Stellung. Ich habe in den folgenden Versuchen ebenfalls vorzüglich die Mischungen in dieser Form beachtet.

Ueber die Analysen sei nur Folgendes bemerkt. Die wesentliche Frage bei der Zusammensetzung der gemischten Salze ist die nach dem Verhältnifs der Basen. Rammelsberg, dessen Untersuchungen auf diesem Gebiete *) bisher die umfassendsten sind, hat stets nur dieses Verhältnifs bestimmt. Den Wassergehalt giebt, der Theorie des Isomorphismus gemäfs, die Form zu erkennen, sobald er überhaupt einmal für eine Form bestimmt ist; ebenso ist der Gehalt der Säure, wenn diese nur Eine ist, immer ein Aequivalent auf eins der gemischten Basen (der Gehalt an jeder als Bruchtheil eines complexen Aequivalents genommen) und demnach der Procentgehalt an Säure durch das Gewicht der Basen bestimmt.

---

*) Pogg. Ann. XCI, 321.

Bei den gemischten Salzen mit zwei Säuren und zwei Basen bot sich die Gelegenheit, zu untersuchen, ob in den Salzen das Verhältnifs der Säuren dem der Basen entspreche, ob man also eine Combination von zwei Salzen anzunehmen habe, oder eine solche von dem Gemenge der Säuren mit dem der Basen, ob also die Berthollet'sche Ansicht, dafs eine Lösung zweier Salze von je verschiedener Säure und Basis vier Salze enthalte, sich irgendwie in den Krystallisationen aus solcher Lösung äufsere.

Die ausgeführten Analysen haben mir übereinstimmend ein Verhältnifs der Säuremengen ergeben, das mindestens annähernd dem Gewichtsverhältnifs der Basen entspricht. Durchgehends ergab sich jedoch der Gehalt an Schwefelsäure, mit der Berechnung verglichen, etwas zu hoch, und dem entsprechend ein Ausfall im Gewicht der Selensäure. Ich halte jedoch diese Ergebnisse nicht für hinreichend, um einen allgemeinen Schlufs zu gestatten, zumal die Ungenauigkeiten, die die angewandte Bestimmungsmethode noch einschliefst, eine Abweichung von der Berechnung in *gleicher* Richtung bedingen müfsten.

Die Bestimmung der Selensäure neben Schwefelsäure nach der Berzelius'schen Methode hat mir bei wiederholter sorgfältiger Ausführung nur die unwahrscheinlichsten Resultate gegeben. Bekanntlich wird nach dieser Methode eine abgewogene Menge des gemischten Barytsalzes im Wasserstoffstrom geglüht und dadurch nur der selensaure Baryt reducirt. Ich wage nicht zu urtheilen, ob der Methode, wenn sie auf das gemischte Salz angewandt wird, eine Fehlerquelle anhaftet, oder ob sie besondere Vorsichtsmafsregeln, z. B. in Beachtung der Temperatur erfordert; mir gab jede Analyse in gleicher Weise den Gewichtsverlust nach dem Glühen so bedeutend, dafs ein nicht geringer Theil des schwefelsauren Baryts mit dem selensauren reducirt schien.

Als das vortheilhafteste Verfahren, Selensäure neben Schwefelsäure zu bestimmen, würde sich ohne Zweifel die jodometrische Methode erweisen, wie sie Bunsen zur Bestimmung der Chromsäure angegeben, wenn nur ein Mittel gefunden wäre, die vollständige Reduction der Selensäure zu erkennen. Bekanntlich findet diese Reduction mittelst Chlorwasserstoffsäure nur sehr schwierig vollständig statt.

Ich habe eine indirecte Bestimmungsmethode angewandt. Das Gemenge der Barytsalze wurde gewogen, mit kohlensaurem Kali-Natron geschmolzen, aus dem erhaltenen kohlensauren Baryt der Gehalt an Baryt im abgewogenen Gemenge berechnet.

Sei das Gesammtgewicht der gemengten Barytsalze = A, das des schwefelsauren Baryts = x, des selensauren Baryts = y, im Gemenge der Salze der Barytgehalt = a gefunden, so ist :

$$y = \frac{0,6566\ A - a}{0,6566 - 0,5472}$$

$$x = A - y.$$

0,6566 ist der Barytgehalt in 1 Theil schwefelsaurem, 0,5472 der in 1 Theil selensaurem Baryt.

Da der selensaure Baryt weit leichter als der schwefelsaure durch Kohlentheilchen reducirt wird, so ist ein unvermeidlicher Verlust mit jeder Filterverbrennung verbunden, indem kohlensaurer Baryt gebildet, Selen verflüchtigt wird.

In der vom kohlensauren Baryt filtrirten Lösung ist durch Reduction mit Salzsäure und schwefliger Säure zur Controle das Selen metallisch zu bestimmen. Es ist jedoch bekannt, dafs diese Bestimmungsweise ebenfalls einen Verlust mit sich führt.

Mischungen aus je Einem schwefelsauren und Einem selensauren Salz.

Schwefelsaures Eisenoxydul und selensaures Kupferoxyd. — Eine Mischung dieser beiden Salze gab bei nur einigermafsen beträchtlichem Ueberschufs des Kupfersalzes *nicht* die Eisenvitriolform; diese trat erst auf, wenn die Mischung die Salze ungefähr zu gleichen Mengen enthielt. Einen formbestimmenden Einflufs scheint der Eisenvitriol demnach nicht über das selensaure Kupferoxyd zu üben; doch geht dieses mit bedeutender Menge in die Form des wenig überwiegenden Bestandtheils ein, vermuthlich in wechselnden Proportionen. Das Verhältnifs der Basen in den analysirten Krystallen entspricht ziemlich gut der Formel:

$$\left.\begin{matrix} 3\,FeOSO^3 \\ 2\,CuOSeO^3 \end{matrix}\right\} + 35\text{ aq. oder } \left.\begin{matrix} \tfrac{3}{5}\,FeOSO^3 \\ \tfrac{2}{5}\,CuOSeO^3 \end{matrix}\right\} + 7\text{ aq.}$$

Das Verhältnifs der Säuremengen nähert sich dem aus der Formel berechneten.

	Berechnung		Gefunden
3 FeO	108	14,41	15,61
2 CuO	79,4	10,60	10,35
3 SO^3	120	16,02	17,66
2 SeO^3	126,6	16,90	14,05
35 HO	315	42,07	—
	749	100,00.	

Die Krystalle zeigten die einfachste Combination, lang gezogene Prismen, meist in der Mitte büschelförmig verwachsen.

Schwefelsaures Eisenoxydul und selensaures Nickeloxydul. — Auch diese Mischung giebt erst bei überwiegendem Eisengehalt weifslichgrüne Krystalle in der einfachen Eisenvitriolform, die an der Luft sich schnell oxydiren. Es ist zu bemerken, dafs das selensaure Nickeloxydul für sich nie mit

7 Aequivalenten Wasser krystallisirt; in der Mischung ist diefs anzunehmen.

	Berechnung		Gefunden
$\frac{2}{3}$ FeO	24	16,29	17,33
$\frac{1}{3}$ NiO	12,5	8,48	8,05
$\frac{2}{3}$ SO^3	26,7	18,13	—
$\frac{1}{3}$ SeO^3	21,1	14,32	—
7 HO	63	42,78	—
	147,3	100,00.	

Das Ergebnifs dieser Analyse schliefst selbstverständlich die Möglichkeit nicht aus, dafs gröfsere Mengen Nickelsalz in die Eisenvitriolform eingehen könnten. Ich habe jedesmal die erste Krystallisation untersucht, die in dieser Form erhalten wurde.

Wenn in den beiden besprochenen Mischungen das selensaure Salz offenbar nicht das analoge schwefelsaure in seinem Verhalten vertritt, so ist diefs in entschiedener Weise bei der nachfolgenden der Fall.

Schwefelsaure Magnesia und selensaures Kupferoxyd. — Mischt man zu einer Lösung von schwefelsaurer Magnesia etwa den dritten Theil von selensaurem Kupferoxyd, oder weniger, so erhält man blafsblaue Krystalle in der einfachsten Eisenvitriolform. Diefs Verhalten entspricht vollständig dem zuerst von Wollaston beschriebenen der Mischung von Kupfer- und Zinkvitriol. Die Analyse stimmt nahezu mit der Formel :

$$\left.\begin{matrix} 3\,MgOSO^3 \\ CuOSeO^3 \end{matrix}\right\} + 28\,aq.$$

	Berechnung		Gefunden
3 SO^3	120	22,43	21,88
SeO^3	63,3	11,83	10,85
3 MgO	60	11,21	12,26
CuO	39,7	7,42	7,46
28 HO	252	47,11	—
	535	100,00.	

Ob diese Verbindung eine solche nach bestimmten Verhältnissen sei, will ich nicht entscheiden, jedoch daran erinnern, dafs Lefort*) für einen gemischten Vitriol des Handels die entsprechende constante Zusammensetzung

$$3\ ZnOSO^3 + CuOSO^3 + 28\ aq.$$

fand, und dafs Weltzien**) eine ähnliche für die Combination des Nickel- und Kupfersalzes annimmt. Wollaston***) fand constant :

$$4\ ZnOSO^3 + CuOSO^3.$$

Es ist also offenbar diese *Mischung*, der die Eisenvitriolform eigenthümlich zukommt, während das einzelne Salz nie in dieser Form gefunden wird; in einer Mischung nach solchen Verhältnissen wächst Eisenvitriol.

Schwefelsaures Zinkoxyd und selensaures Kupferoxyd. — Ich mischte wiederum etwa $^1/_3$ selensaures Kupferoxyd zu einer Zinkvitriollösung. Aus der gemischten Lösung schofs zuerst eine geringe Krystallisation in der Kupfervitriolform und -Farbe an, dann sogleich in besonders gut ausgebildeten Krystallen die blafsblaue Mischung in einfachster Eisenvitriolform. Auch hier entsprach die Zusammensetzung sehr nahe der besprochenen Annahme :

	Berechnung		Gefunden
3 ZnO	121,8	20,41	21,54
CuO	39,7	6,65	6,05
3 SO^3	120	20,11	20,91
SeO^3	63,3	10,60	8,44
28 HO	252	42,23	—
	596,8	100,00.	

Eine geringe Beimengung von Eisen, die offenbar vom angewandten Zinkvitriol herrührte, ist natürlich als bedeutungs-

*) Ann. de chim. et de phys. XXIII, 95.

**) Diese Annalen XCI, 293.

***) Annals of philosophy XI, 283.

los für die Form der Krystallisation anzusehen. Bekanntlich hielt Beudant, ehe Mitscherlich das Räthsel in anderer Weise löste, selbst so geringe Beimengungen für wesentlich und formgebend.

Bei weiterem Krystallisiren derselben Lösung schossen neben weiteren Combinationen derselben Form fast farblose Krystalle der Zinkvitriolform an; dasselbe fand in der analogen Mischung der schwefelsauren Magnesia statt.

Der *Nickelvitriol* bildet eine Gruppe mit dem schwefelsauren Zinkoxyd und der schwefelsauren Magnesia, die Analogie des Verhaltens bewährt sich in einer Mischung von überschüssigem Nickelvitriol und selensaurem Kupferoxyd; nur krystallisiren hier zuerst die rhombischen Formen und nach mehreren Anschüssen dieser Art Mischungen in einfachster Eisenvitriolform von nickelgrüner Farbe. Diese Krystalle verwittern noch leichter als die der rhombischen Form. Aus der Analogie schliefse ich auf eine Zusammensetzung, die der vorher angegebenen des Zink-Kupfersalzes entspricht.

Die letzten Versuche ergeben, dafs die Bedeutung, die dem schwefelsauren Kupferoxyd in einer Mischung mit überschüssigem Salz der Zinkvitriolgruppe zukommt, durch das selensaure Kupferoxyd vollständig ersetzt wird.

Die analysirten Mischungen sind als Repräsentanten der wichtigsten Combinationen zu betrachten, und es kann demnach nicht gewagt sein, die Schlufsfolgerungen aus den gewonnenen Resultaten allgemeiner zu fassen.

Die Zahlenangaben übrigens wollen und können keine *Maxima* für den Gehalt an Beimengungen bezeichnen, wie sie immer nur eine gröfsere Reihe von Analysen ergeben würde.

Mischungen selensaurer Salze unter sich. — In diesen habe ich eine Herrschaft der Eisenvitriolform, wie sie unter

den Vitriolen stattfindet, nicht beobachtet. Dagegen scheint die Kupfervitriolform in den Mischungen selensaurer Salze eine hervorragende Rolle zu spielen.

Das *selensaure Eisenoxydul* ist, so viel mir bekannt, von Mitscherlich nicht beschrieben; ich habe dieses Salz dargestellt durch Auflösen von reinem Eisendraht in verdünnter Selensäure bei möglichster Ausschliefsung der Luft. Die Lösung wurde in einer Wasserstoff- oder Kohlensäureatmosphäre concentrirt; dennoch fand beim Eindampfen stets reichliche Abscheidung von Oxyd statt.

In der Kälte, wenig über 0°, krystallisirte das Salz in der Form des Eisenvitriols mit den Flächen, wie sie gewöhnlich an complicirteren Krystallen dieser Form auftreten. Ich habe die Winkelverhältnisse jedoch nicht bestimmen können, da die Krystalle schon nach kurzer Zeit bei sehr geringer Temperaturerhöhung vollkommen undurchsichtig werden, und dann, analog dem Verhalten des schwefelsauren Nickeloxyduls, ein Aggregat von Krystallen einer anderen Form bilden. Zugleich zeigte sich das Innere des Glasröhrchens, in dem ich die Krystalle bewahrte, überall mit Wasser beschlagen, was auf eine Umsetzung unter Wasserverlust deutet.

In höherer Temperatur erhält man nur jene zweite Form; es ist diefs die Form des Kupfervitriols. Gut mefsbare Krystalle habe ich jedoch noch nicht erhalten, da die Lösung, aus der sie anschiefsen, fortwährend zersetzt wird. Es sind demnach für das selensaure Eisenoxydul die beiden Formeln $FeOSeO^3 + 7$ aq. und $FeOSeO^3 + 5$ aq. anzunehmen.

Bemerkenswerth ist, dafs drei selensaure Salze, das Zinksalz, Nickelsalz und Eisensalz, bei gewöhnlicher Temperatur mit geringerem Wassergehalt krystallisiren, als die entsprechenden Vitriole.

Ohne Zweifel hängt es mit diesem Verhalten des selensauren Eisenoxyduls zusammen, dafs in den isomorphen

Mischungen selensaurer Salze nicht die Form des Eisenvitriols, sondern die des Kupfervitriols herrscht.

Die einzige Combination, die ich in der monoklinen Form erhalten (von den Mischungen des Kobaltsalzes ist abgesehen), ist die aus *selensaurem Kupferoxyd und Nickeloxydul.* Man erhält sie gewöhnlich als erste Krystallisation aus einer Lösung, die die Salze nach gleichen Theilen gemischt enthielt. Die Analyse ergiebt annähernd eine Mischung nach einfachen Aequivalenten.

	Berechnung		Gefunden
CuO	39,7	12,05	12,78
NiO	37	11,24	10,6
2 SeO^3	126,6	38,44	37,75
14 aq.	126	38,27	—
	329,3	100,00.	

Dieser Krystallisation folgen mehrere Anschüsse in quadratischer Form, in die das Kupfersalz mit beträchtlichen Mengen eingeht.

Wider alles Vermuthen habe ich bei wiederholten Versuchen mit Mischungen von *selensaurem Kupferoxyd und Zinkoxyd* eine monokline Form nicht erhalten; die Mischung gab nur Krystalle in der Kupfervitriolform und zuletzt bei sehr starkem Ueberschufs des Zinksalzes quadratische von schwach bläulicher Färbung und mit entsprechend geringem Kupfergehalt.

Die Untersuchung von Mischungen in der Eisenvitriolform war mir unter dem grofsen Reichthum der Combinationen vorläufig die wesentliche Aufgabe; über die in anderen Formen hoffe ich in einiger Zeit ausführlichere Beobachtungen mittheilen zu können.

Aus den besprochenen Beispielen schliefse ich, dafs in den isomorphen Mischungen schwefelsaurer Salze der im Verhältnifs *geringere* Bestandtheil der Mischung durch das ent-

sprechende selensaure Salz vertreten werden kann, ohne dafs im Verhalten der Mischung eine Aenderung vorgehe; eine Aenderung tritt jedoch ein, wenn der überwiegende Bestandtheil durch das entsprechende selensaure Salz ersetzt wird. Die selensauren Salze endlich, unter einander gemischt, bieten im Allgemeinen von denen der Vitriole abweichende Verhältnisse.

Sollten diese Ergebnisse sich auch bei vollständiger Erschöpfung der Combinationen nicht durchgehends bewähren, so scheinen sie mir doch eine Norm zur Vergleichung der noch ununtersuchten Mischungen zu bieten, die im einzelnen Fall zu bestätigen oder zu wiederlegen ist.

3) *Ueber die Alaune der Selensäure.*

Es ist kaum ein Beispiel bekannt, dafs Substanzen, die in einfacheren Verbindungen sich häufig als isomorph vertreten können, in mehr zusammengesetzten sich abweichend verhalten.

Diese Thatsache machte es durchaus wahrscheinlich, dafs die Säure in den Alaunen durch Selensäure und wohl auch durch Chromsäure zu substituiren sei. Diefs ist in der That der Fall.

Die Thonerde-Alaune der Selensäure werden leicht dargestellt, indem man reines Thonerdehydrat in überschüssiger Selensäure durch Digeriren löst und mit kohlensaurem Alkali neutralisirt. Ich habe die Thonerde-Alaune mit Kali, Ammoniak und Natron dargestellt. Sie sind alle, einschliefslich des Kali-Alauns, leicht löslich in kaltem Wasser. Der Natron-Alaun krystallisirt nur aus ganz concentrirter Lösung und auch bei bedeutendem Ueberschufs von selensaurer Thonerde stets nur in kleinen Krystallen unter gröfseren Mengen von selensaurem Natron in der Glaubersalzform.

Die Krystalle bieten aufser dem regulären Octaëder fast immer die Combinationen des Würfels und Rhombendodecaëders. Sie verwittern an der Luft ziemlich leicht, jedoch dem Anscheine nach nur oberflächlich.

Die Darstellung des *Chromalauns* der Selensäure ist, wie die des gewöhnlichen, mit mehr Schwierigkeiten verknüpft; behandelt man eine concentrirte Lösung von saurem chromsaurem Kali in der Wärme mit Selensäure und Alkohol, so findet bei zu niedriger Temperatur nicht die vollständige Reduction statt, bei zu hoher aber gleichzeitig die Umsetzung des Chromoxydsalzes in die nicht krystallisirende grüne Modification. Erst nach mehrwöchentlichem Stehen, dem Anscheine nach auf Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure, gab die bis zur Gallerte concentrirte Lösung Krystalle, die denen des gewöhnlichen Chromalauns völlig gleich erscheinen.

Bei der Reduction des sauren chromsauren Kali's durch selenige Säure (S. 173) entsteht nur die nichtkrystallisirende Modification der Lösung.

Nach der Darstellung dieser Combinationen unterliegt es keinem Zweifel, dafs in der ganzen Reihe der Alaune Schwefelsäure ganz oder theilweise durch Selensäure substituirt werden kann.

Ich hatte die besprochenen Alaune bereits dargestellt, als mir durch Herrn Prof. Wöhler eine Abhandlung von R. Weber in Berlin „über den Kali-Thonerde-Alaun der Selensäure“ mitgetheilt wurde.

Ob schon die Gleichzeitigkeit der Beobachtung bei einem Gegenstande solcher Art nichts Auffallendes hat, mag doch diese Notiz die spätere Veröffentlichung rechtfertigen.

Göttingen, im Februar 1860.

Untersuchungen über einige flüchtige Oele;

von *A. Lallemand* *).

Flüchtiges Oel von Dryabalanops camphora. — Dieses Oel wird auf Sumatra aus Einschnitten in die Rinde des Baumes, wo es ausfliefst, oder durch Kochen der zerkleinerten verschiedenen Theile des Baumes mit Wasser, wo es an die Oberfläche des letzteren aufsteigt, gewonnen. Die untersuchte, von Junghuhn aus Sumatra mitgebrachte Probe war auf die zweite Art erhalten. Lallemand fand bei ihrer Untersuchung andere Resultate, als sie Pelouze**) für den s. g. flüssigen Borneocampher angegeben hatte, und vermuthet, das letztere flüchtige Oel möge von einem anderen Baume als *Dryabalanops camphora* abgestammt haben.

Das von Lallemand untersuchte Oel ist etwas zähflüssig, röthlich, stark und balsamisch riechend. Es lenkt die Polarisationsebene des Lichtes nach Rechts ab (um 7° in einer 100 Millimeter dicken Schichte für rothes Licht). Bei der Destillation kommt es gegen 180° ins Sieden, aber der Siedepunkt steigt rasch bis 255°, von wo an viel Flüssigkeit überdestillirt, und dann noch bis 300°, wo ein etwa die Hälfte des angewendeten Oels betragender, beim Erkalten zu einem dunkelrothen brüchigen Harze erstarrender Rückstand bleibt. Durch fractionirte Rectificationen, welche zur Vermeidung von veränderndem Einflusse höherer Temperatur gröfstentheil unter vermindertem Druck ausgeführt wurden, liefs sich der flüchtige Theil des Oels in zwei Theile zerlegen.

*) Im Auszug aus Ann. ch. phys. [3] LVII, 404.

**) Vgl. diese Annalen XL, 327.

Der eine, in dem Oel nur in geringer Menge enthaltene Theil beginnt bei 180° zu sieden, und bei dieser Temperatur geht ein Destillat von 0,86 spec. Gewicht bei 15° über, welches in einer 100^{mm} dicken Schichte die Polarisationsebene für die Uebergangsfarbe um 13° nach Rechts dreht; der Siedepunkt steigt aber bis 190° und das dabei Uebergehende hat höheres spec. Gewicht und schwächeres Rotationsvermögen. Dieser Theil des Oels erhitzt sich bei Einwirkung von Schwefelsäure; er giebt mit Chlorwasserstoff eine Verbindung, die bei allen Temperaturen flüssig bleibt, in welcher sich aber durch Behandlung mit concentrirter Salpetersäure nach Berthelot's Verfahren*) ein Gehalt an fester Chlorwasserstoff-Verbindung $C_{20}H_{10}$, HCl nachweisen läfst, die in Zusammensetzung und Eigenschaften (mit Ausnahme des Rotationsvermögens, welches auch nach Rechts gerichtet ist) mit der aus Terpentinöl darstellbaren Verbindung übereinstimmt.

Der andere Theil ergab gleichfalls die Zusammensetzung $C_{20}H_{16}$ (gefunden 87,72 pC. C und 11,25 H; berechnet 88,24 pC. C und 11,76 H). Er ist ein etwas zähflüssiges Oel, wenig löslich in gewöhnlichem, etwas löslicher in wasserfreiem Alkohol. Er oxydirt und verharzt sich bei Einwirkung der Luft rasch, wobei er zugleich einen starken balsamischen Geruch annimmt. Er kommt bei 255° ins Sieden, aber der Siedepunkt steigt allmälig bis 270° und das spec. Gewicht des Uebergehenden dabei von 0,90 bis 0,921 bei

---

*) Nach Berthelot (Ann. ch. phys. [3] XXXVII, 225) lassen sich kleine Mengen der krystallisirbaren Verbindungen von Chlorwasserstoff mit Terpentinöl oder isomeren Oelen in der Art aus der Mischung mit flüssigen Verbindungen isoliren, dafs man eine solche Mischung in einer Retorte mit rauchender Salpetersäure erhitzt, wo die flüssigen Verbindungen zerstört werden, die feste Verbindung aber unverändert sublimirt.

20°; das Meiste destillirt bei 260°. Das bei der Destillation zuerst Uebergehende dreht die Polarisationsebene des Lichtes schwach nach Links, aber das etwas später Uebergehende nach Rechts und zwar zunehmend bis zu 265°, dann wieder abnehmend, und das bei 270° Uebergehende ist optisch unwirksam. Mit etwas concentrirter Schwefelsäure zusammengebracht erhitzt sich auch dieser Theil des Oels stark. Mit Chlorwasserstoff verbindet er sich unter Wärmeentwickelung und weinrother Färbung; das anfangs flüssige Product erstarrt nach einigen Tagen theilweise, und die durch Umkrystallisiren aus ätherhaltigem Alkohol gereinigte feste Verbindung — farblose glänzende vierseitige Prismen, die in Alkohol wenig, in Aether ziemlich löslich sind — ergab die Zusammensetzung $C_{30}H_{24}$, 2 HCl (gefunden einmal 64,80 pC. C, 9,45 H, 25,55 Cl, ein andermal 64,66 pC. C, 9,59 H, 25,92 Cl; berechnet 64,98 pC. C, 9,38 H, 25,63 Cl). Diese Chlorwasserstoffverbindung stimmt in Zusammensetzung und Eigenschaften mit der von Soubeiran und Capitaine*) untersuchten Chlorwasserstoffverbindung des Cubebenöls überein, ausgenommen dafs die erstere Verbindung in Alkohol wenig löslich ist und bei 125° schmilzt, während für die Cubebenöl-Verbindung Leichtlöslichkeit in Alkohol und der Schmelzpunkt 131° angegeben wurden. Die aus dem bei 255 bis 270° siedenden Theil des Oels von *Dryabalanops camphora* bereitete Chlorwasserstoffverbindung dreht immer, wenn auch aus inactivem oder rechtsdrehendem Kohlenwasserstoff bereitet, die Polarisationsebene des Lichtes nach Links; sie zersetzt sich gegen 175° unter Abgabe von Chlorwasserstoff; sie wird durch Bleioxyd oder Quecksilberoxyd bei 100°, besonders glatt durch alkoholische Kalilösung unter Bildung von Chlormetall und Wiederausscheidung des Kohlenwasser-

*) Diese Annalen XXXIV, 323.

stoffs zersetzt; der aus dieser Verbindung wieder abgeschiedene Kohlenwasserstoff ergab 88,34 pC. C und 11,52 H, das spec. Gewicht 0,90 bei 25°, dreht stets und zwar stark die Polarisationsebene nach Links, siedet bei 260°, vereinigt sich wieder mit Chlorwasserstoff zu der krystallinischen Verbindung.

Das Harz, welches als Rückstand bleibt wenn das Oel von *Dryabalanops camphora* der Destillation bis zu 300° unterworfen wird und den gröfsern Theil desselben ausmacht, ist eine neutrale, bei 100° weich und zähe werdende, bei stärkerem Erhitzen unter Beibehaltung der dunkelrothen Farbe schmelzende Substanz. Es löst sich etwas in Alkohol, leichter in Aether; durch Lösen in wasserfreiem Alkohol, wo der gröfste Theil der färbenden Verunreinigungen rückständig bleibt, kann man es reinigen und fast farblos erhalten. Es verbindet sich nicht mit Basen; es liefs sich nicht im krystallinischen Zustande darstellen. Es dreht im zähen oder festen Zustande wie auch in seiner Lösung in ätherhaltigem Alkohol die Polarisationsebene des Lichtes ziemlich stark nach Rechts. Seine Zusammensetzung drückt Lallemand aus durch $C_{60}H_{46}O_4 = 2C_{30}H_{24} + 6O - 2HO$ (gefunden 81,32 pC. C und 11,03 H; berechnet 82,19 pC. C und 10,50 H).

Borneol war aus diesem Oel von *Dryabalanops camphora* nicht zu erhalten.

Flüchtiges Oel von Laurus camphora. — Das leichtflüssige, fast farblose, stark nach gewöhnlichem Campher riechende Campheröl dreht die Polarisationsebene des Lichtes stark nach Rechts. Bei der Destillation beginnt das Sieden bei 180°; der Siedepunkt steigt auf 205° und bleibt hier stationär; bei noch höherer Temperatur geht nur sehr wenig über. Das bei 205° Uebergehende besteht fast nur aus gewöhnlichem Campher. Das bei niedriger Temperatur Uebergehende zeigt, durch mehrfache Rectification von dem beigemischten Campher möglichst befreit, den Siedepunkt 180°; es

zeigt grofse Aehnlichkeit mit dem Citronenöl, es dreht die Polarisationsebene stark nach Rechts; es giebt mit Chlorwasserstoff eine krystallisirbare, bei 42⁰ schmelzende Verbindung $C_{20}H_{16}, 2HCl$ (gefunden 57,34 pC. C, 8,68 H, 33,83 Cl; berechnet 57,42 pC. C, 8,61 H, 33,97 Cl).

Das *Rosmarinöl* dreht die Polarisationsebene ziemlich stark nach Rechts. Durch fractionirte Destillation läfst es sich in einen dünnflüssigen, bei 165⁰ siedenden, die Polarisationsebene nach Links drehenden Kohlenwasserstoff und einen bei 200 bis 210⁰ siedenden Antheil zerlegen. — Der bei 165⁰ siedende Kohlenwasserstoff giebt mit Chlorwasserstoff unter Wärmeentwicklung eine Verbindung, welche flüssig bleibt, aber aus welcher man durch Behandlung mit Salpetersäure eine erhebliche Menge einer festen, mit dem s. g. künstlichen Campher aus Terpentinöl anscheinend identischen Verbindung isoliren kann; er absorbirt feuchtes Sauerstoffgas im Sonnenlicht sehr rasch, und es bilden sich hierbei zuerst Krystalle, welche den unter denselben Umständen aus Terpentinöl entstehenden ähnlich sind, aber bei weiterer Einwirkung des Sauerstoffs verschwinden diese Krystalle wieder, und der gröfsere Theil des angewendeten Kohlenwasserstoffs wird zu einer braunen in Wasser löslichen Säure. — Der bei 200 bis 210⁰ übergehende Antheil des Rosmarinöls setzt bei stärkerer Abkühlung viel Campher ab, welcher von dem gewöhnlichen Campher nur durch ein etwas schwächeres (etwa $^2/_3$ von dem des ersteren betragendes) Drehungsvermögen nach Rechts verschieden ist. Behandelt man die von dem ausgeschiedenen Campher getrennte Flüssigkeit mit verdünnter Salpetersäure, so erhält man eine neue Menge Campher, der mit dem zuerst abgesetzten identisch ist.

Das *Spiköl* ist ein ähnliches Gemisch wie das Rosmarinöl. Der in dem Spiköl enthaltene Kohlenwasserstoff ist aber weniger dünnflüssig und weniger flüchtig, als der in dem

Rosmarinöl enthaltene; er siedet bei 175°; er dreht die Polarisationsebene nach Rechts; er bildet mit Chlorwasserstoff eine flüssige Verbindung, aus welcher man jedoch durch Behandlung mit Salpetersäure eine kleine Menge einer festen, die Polarisationsebene nach Rechts ablenkenden, übrigens alle physikalischen Eigenschaften der von dem Terpentinöl gebildeten Chlorwasserstoffverbindung zeigenden Verbindung isoliren kann. Der bei 200 bis 210° überdestillirende Antheil des Spiköls enthält viel Campher, welcher sich mittelst Salpetersäure isoliren läfst und dasselbe Drehungsvermögen auf die Polarisationsebene des Lichtes ausübt wie der gewöhnliche Campher.

Das eigentliche *Lavendelöl* riecht stärker und angenehmer, als das Spiköl, hat auch eine andere Zusammensetzung. Es enthält auch noch einen mit dem Terpentinöl isomeren Kohlenwasserstoff, aber der Molecularzustand des letzteren scheint dem des Kohlenwasserstoffs ähnlich zu sein, welcher aus allen isomeren Oelen von der gemeinsamen Formel $C_{20}H_{16}$ bei der Einwirkung von Schwefelsäure oder von Fluorbor sich bildet. Der Siedepunkt dieses Kohlenwasserstoffs liegt bei 200 bis 210°; seine Verbindung mit Chlorwasserstoff, die übrigens die Zusammensetzung der aus dem Citronenöl entstehenden festen Verbindung $C_{20}H_{16}, 2\,HCl$ hat, ist wenig beständig, bleibt bei allen Temperaturen flüssig und giebt bei der Behandlung mit rauchender Salpetersäure Nichts von einer festen Verbindung. Dieser Kohlenwasserstoff dreht stets, wie auch das ganze Lavendelöl, die Polarisationsebene des Lichtes nach Links. — Das Lavendelöl enthält, auch frisch dargestellt, Essigsäure sowohl in freiem als in gebundenem Zustande; wahrscheinlich auch Valeriansäure.

Kleinere Mittheilungen;

von *Hugo Schiff.*

1. Anomales Eisenoxydhydrat.

Ein Eisenoxydhydrat, welches in seinen Eigenschaften von denen der frisch bereiteten Verbindung abwich, ist schon früher beobachtet worden. Limberger (Pharm. Centralbl. 1853, S. 783) und Leroy (Journ. de pharm. et de chim. [3] XXV, p. 359) beobachteten, dafs Eisenoxydhydrat bei einer Temperatur unter 0° krystallinisch und in Säuren schwieriger löslich werde. Wittstein (Pharm. Centr. 1853, S. 783) fand für solches Eisenoxydhydrat bei 100° getrocknet einen Wassergehalt von drei Aequivalenten. — Péan de St. Gilles (Ann. de chim. et de phys. [3] XLVI, p. 47) theilt mit, dafs Eisenoxydhydrat, welches man 7 bis 8 Stunden mit Wasser auf 100° erhitzt hatte, eine ziegelrothe Farbe annehme und dann von Säuren nur sehr langsam angegriffen werde.

Wie ich beobachtet habe, kann das Eisenoxydhydrat auch durch längeres Aufbewahren in diese anomale Modification übergehen. Ich hatte Gelegenheit, ein Oxydhydrat zu untersuchen, welches man über *fünfzehn* Jahre bei gewöhnlicher Zimmertemperatur unter Wasser aufbewahrt hatte. Unter Wasser hat es eine ziegelrothe Farbe, an der Luft getrocknet die blutrothe Farbe des gepulverten Rotheisensteins. Aufgeschwemmt setzt es sich sehr leicht wieder ab; von Krystallisation ist nichts zu bemerken; es zeigt sich in Salzsäure und Schwefelsäure, besonders aber in Salpetersäure nur schwierig löslich; in der Kälte ist es darin vollkommen unlöslich. — Das an der Luft getrocknete Oxydhydrat verliert

beim Glühen etwa 11 pC. Wasser, ohne seine Farbe dabei wesentlich zu ändern. Dieser Wassergehalt entspricht der Zusammensetzung $Fe_2O_3 + HO$. — Ich vermuthe, dafs man die Verbindung durch Fällung einer Eisenchloridlösung durch Ammoniak bereitet hatte.

---

2. Darstellung phosphoriger Säure.

Wenn man gewöhnlichen Phosphor bei mittlerer Temperatur in eine Lösung von Kupfervitriol legt, so überkleidet sich derselbe alsbald mit glänzenden regulären Krystallen von metallischem Kupfer (Wöhler), welches allmälig in schwarzes Phosphorkupfer PCu_3 (Böttger) übergeht. Nimmt man die Operation bei möglichstem Luftabschlufs vor und sorgt man durch Einlegen von Krystallen für beständige Erneuerung der Salzlösung, so erhält man zuletzt eine sehr saure Flüssigkeit, welche nur Schwefelsäure und phosphorige Säure enthält. Die Umsetzung findet nach der Gleichung :

$$3\,SCu_2O_4 + 4P + 3\,H_2O = 2\,PCu_3 + 2\,PH_3O_3 + 3\,SH_2O_4$$

statt.

Ich habe schon vor mehreren Jahren, als mir Böttger zuerst die Entwicklung von Phosphorwasserstoff aus Cyankalium und Phosphorkupfer zeigte, versucht, diese Umsetzung zur Darstellung reiner phosphoriger Säure zu benutzen. Es wollte mir damals nicht gelingen, die Schwefelsäure durch fractionirte Fällung abzuscheiden.

Ich habe nun gefunden, dafs, wenn man einen Theil der Säuremischung mit Kalk oder Baryt gerade neutralisirt und man dann den Rest der Flüssigkeit zugiefst, nach mehrtägigem öfterem Umschütteln eine von Schwefelsäure freie Lösung von phosphoriger Säure erhalten wird. Da das Mengenverhältnifs der Säuren in der Mischung nicht dem Verhältnifs 2 : 3 entspricht, so hat man durch einige schnell im Reagens-

rohr auszuführende Vorversuche zu finden, welcher Antheil des Gemisches zu neutralisiren sei.

---

3. Nitrobenzol aus Terpentinöl.

Bei der Einwirkung von concentrirter Salpetersäure auf Terpentinöl erhält man bekanntlich eine harzige Substanz und eine orangefarbene Flüssigkeit. Dampft man das Ganze bei gelinder Wärme ab, so erhält man eine dunkelgelbe, in der Kälte erhärtende Masse, welche sich beim Erhitzen stark aufbläht. — Mengt man dieselbe mit Quarzsand und unterwirft sie der trockenen Destillation, so erhält man als Destillat Wasser von stark saurer Reaction und ein fast gleiches Vol. einer braunen öligen Flüssigkeit. Die bei der Destillation dieses Oeles zwischen 200 und 220° übergehenden Antheile bestehen zum grofsen Theil aus Nitrobenzol. Es wurde dasselbe mittelst Zink und Salzsäure in Anilin übergeführt und dieses durch seine Reactionen mit Chromsäure und Chlorkalk erkannt.

Die verschiedenen Verbindungen, welche man aus den Producten der Einwirkung der Salpetersäure auf Terpentinöl dargestellt hat, sind derart zusammengesetzt, dafs sie bei höherer Temperatur gerade auf in Benzol und Wasser oder Kohlensäure zerfallen können.

Terephtalsäure	$C_8H_6O_4$	$=$	$C_6H_6 + C_2O_4$
Terebinsäure	$C_7H_{10}O_4$	$=$	$C_6H_6 + CO_2 + 2H_2O$
Pyroterebinsäure	$C_6H_{10}O_2$	$=$	$C_6H_6 + 2H_2O$
Harzige Substanz	$C_{20}H_{24}O_8?$	$=$	$3C_6H_6 + C_2O_4 + 3H_2O$.

In der That ist Austritt von Kohlensäure und Wasser der gewöhnlich bei trockenen Destillationen beobachtete Vorgang, und das Auftreten von Nitrobenzol erklärt sich leicht aus den bei dem Eindampfen entstehenden nitrirten Verbindungen.

Das bei Einwirkung der Salpetersäure zuerst entstehende Harz, welches Caillot als stickstofffrei beschreibt, konnte ich selbst durch öfteres Auswaschen nicht frei von Salpetersäure erhalten. Wenn es auch auf Lackmus gar nicht mehr sauer reagirte, gab es bei der Destillation doch geringe Mengen von Nitrobenzol.

---

4. Eine geschwefelte Antimonsäure.

Von der Phosphorsäure und Arsensäure sind uns aufser den vollständig geschwefelten Derivaten auch solche bekannt, bei denen nur ein Theil des Sauerstoffs durch Schwefel vertreten ist. Aufser den schon seit längerer Zeit bekannten Verbindungen der Säuren $(PS)H_3O_3$ und $(AsS)H_3O_3$ hat Carius (diese Annalen CXII, 190) Verbindungen kennen gelehrt, welche sich auf zwei Säuren $(PS)H_3O_2S$ und $(PS)H_3OS_2$, beziehen lassen.

Das Antimonsulfochlorid $SbSCl_3$ deutet darauf hin, dafs aufser der Verbindung $(SbS)H_3S_3$ auch solche existiren, bei denen der aufserhalb des Radicals angenommene Schwefel ganz oder theilweise durch Sauerstoff vertreten ist. Es kann in der That ein Kaliumsalz dargestellt werden, welches auf eine Säure $(SbS)H_3O_2S$ bezogen werden kann, und zwar läfst sich dasselbe nach einer Methode erhalten, welche bisher noch nicht zur Darstellung derartiger Verbindungen angewandt worden ist.

Digerirt man nach Rammelsberg Antimonsulfid mit mäfsig concentrirter Kalilauge, so scheidet sich weifses saures Kaliumantimoniat ab und beim Eindampfen der gelben Lösung erhält man zuerst kleine Nadeln, welche Rammelsberg als eine Verbindung von Kaliumsulfantimoniat mit Kaliumantimoniat betrachtet.

Bei Wiederholung des Versuches konnte ich immer nur verhältnifsmäfsig geringe Mengen der fraglichen Verbindung erhalten. In Bezug auf ihre Eigenschaften und leichte Zersetzbarkeit im feuchten Zustande kann ich Rammelsberg's Angaben bestätigen. Ich habe nur den Wassergehalt und den Schwefelgehalt quantitativ bestimmt. Bei letzterer Operation wurde derart verfahren, dafs man die Substanz mit überschüssigem Salpeter mischte, dann den gröfsten Theil des Schwefels durch rauchende Salpetersäure oxydirte, und endlich das Ganze zur Vervollständigung der Oxydation und zur Zersetzung des Antimonsulfats einige Zeit geschmolzen erhielt. Die aufgelöste Schmelze wurde mit Salzsäure angesäuert, wobei ein weifser Niederschlag entstand. Der Rest des Antimons wurde durch Schwefelwasserstoff entfernt und endlich mit Chlorbaryum gefällt.

Ein durch Auspressen von anhängender Mutterlauge befreites und dann über Schwefelsäure bei Luftabschlufs getrocknetes, aber tief gelb gefärbtes Salz gab folgende Zahlen :

Bei 110 bis 120° getrocknet gaben 0,610 Grm. Subst. 0,053 Verlust
0,503 „ „ 0,045 „
0,976 Grm. gaben 1,436 Baryumsulfat, entspr. 0,197 Schwefel
oder in Procenten : 8,8 pC. Wasser und 20,2 pC. „
berechnet : 8,6 „ „ „ 20,4 „ „

Rammelsberg, welcher wahrscheinlich ein lufttrockenes Salz analysirte, fand den Wassergehalt zu 13,3 pC. und seine Zahlen entsprechen der Formel : $\left.\begin{matrix}SbS\\K_2H\end{matrix}\right\}O_2S + 2H_2O$, während mein Salz nur *ein* Molecul Wasser enthält.

Beachtet man, dafs das Kaliumsulfantimoniat SbK_3S_4 ein zerfliefsliches Salz ist, dafs aber das Salz $SbK_2HO_2S_2$ nicht hygroscopisch ist, so kann wenigstens von einem *Gemenge* von Kaliumsulfantimoniat mit Kaliumantimoniat nicht die Rede sein; hiergegen spricht auch die constante Zusammensetzung

der Verbindung. — Andererseits wäre gegen eine Betrachtung des Salzes als eine chemische Verbindung von Sulfantimoniat mit Antimoniat dasselbe einzuwenden, wie gegen die nun fast gänzlich verlassene Betrachtung der Oxychloride als Verbindungen von Chlorid mit Säureanhydrid, und so dürfte denn die auf das einfache Aequivalentverhältnifs zurückgeführte Formel, so wie dieselbe oben gegeben wurde, am meisten Wahrscheinlichkeit für sich haben.

Zersetzte ich Antimonsulfid mit Kalk oder Baryt, so konnte ich keine krystallisirte Verbindung erhalten. Mit Natron erhielt ich, wie auch früher Rammelsberg, nur Natriumsulfantimoniat.

Bern, Februar 1860.

Ueber einige Producte der Einwirkung des Alkoholnatriums auf Jodoform;

von Prof. Dr. *A. Butlerow* in Kasan.

Man weifs, dafs bei dieser Reaction aufser dem Jodmethylen sich noch eine ölförmige Säure bildet. Anfangs glaubte ich, dafs diese Säure zu der Reihe $\mathrm{C_nH_{2n}O_2}$ gehöre; meine neueren Versuche haben aber gezeigt, dafs die Sache sich etwas anders verhält, und dafs hier zwei Säuren gebildet werden.

Setzt man Wasser zu dem Gemische, das nach beendeter Reaction des Alkoholnatriums auf das Jodoform erhalten wird, so scheidet sich Jodmethylen ölförmig ab, und die wässerige Flüssigkeit enthält Jodnatrium und Natronsalze der gebildeten organischen Säuren. Durch Zusatz von Weinsteinsäure im

Ueberschusse zu dieser Lösung werden die Säuren frei, während das Jodnatrium unzersetzt bleibt, und man erhält, indem man die Flüssigkeit einer Destillation unterwirft, ein saures Destillat. — Mit kohlensaurem Natron gesättigt und bis zur Trockne verdampft liefert dieses eine Salzmasse, aus welcher sich beim vorsichtigen Zusatze von Schwefelsäure eine saure Oelschicht abscheidet.

Die von der Salzlösung abgenommenen Säuren fangen beim Destilliren gegen 100° an zu kochen. Ist ein Theil zwischen 100 und 105° übergegangen, so steigt das Thermometer anfangs rasch bis 180° und dann langsam weiter bis 200°. Durch neue Rectification der beiden Destillate erhält man zwei Hauptportionen : die erste siedet etwas über 100° und scheint Wasser zu enthalten, die zweite gröfsere geht bei 195 bis 198° über. — Alle anderen Portionen, die zwischen den beiden angegebenen Temperaturen erhalten wurden, waren sehr gering und sind Gemische von diesen zwei Säuren.

Die erste Portion enthält Acrylsäure : sie ist farblos, stark sauer, mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar, und besitzt einen der Essigsäure ähnlichen Geruch. Ihr Natronsalz ist krystallisirbar, die Kalk- und Bleisalze aber sind gummiartig. Mit kohlensaurem Natron neutralisirt und mit salpetersaurem Silberoxyd niedergeschlagen, oder geradezu mit kohlensaurem Silberoxyd gesättigt liefert diese Säure ein Salz, welches sich am Lichte bald schwärzt und beim Kochen in der Auflösung theilweise reducirt wird, indem metallisches Silber sich als schwarzes Pulver abscheidet. Filtrirt man rasch die kochende gesättigte Auflösung dieses Silbersalzes, so bilden sich beim Erkalten weifse körnige Krystalle. Redtenbacher vergleicht eine der Formen, unter welchen er Silberacrylat erhalten hat, mit den Sägespähnen, und wirklich waren auch die von mir erhaltenen Krystalle den Sägespähnen nicht unähnlich. Erhitzt man das Silbersalz auf einem Platinbleche,

so bräunt und zersetzt es sich augenblicklich mit Erglühen, und läfst metallisches Silber zurück. Beim Erhitzen in einer Glasröhre verpufft es schwach mit Entwickelung gelber Dämpfe, und hinterläfst eine graue schwammige voluminöse Masse, die beim weiteren Erhitzen metallisches Silber giebt.

Nach allen diesen Eigenschaften ist es leicht, Silberacrylat zu erkennen, auch durch den Vergleich mit dem mittelst Acrylsäure direct erhaltenen Salze, und durch die Analyse wird dieser Schlufs bestätigt. Die erhaltenen Zahlen, obgleich nicht ganz mit der Theorie stimmend, lassen doch keinen Zweifel, und die Differenz könnte dadurch erklärt werden, dafs mir nur eine sehr geringe Quantität des Salzes zu Gebote stand und ich dasselbe daher nicht durch weitere Krystallisationen reinigen konnte.

0,2000 Grm. Salz gaben 0,1400 Kohlensäure und 0,0412 Wasser.

Daraus ergiebt sich :

	Gefunden			Berechnet
	1.	2.	3.	
C	19,10	—	—	20,10
H	2,25	—	—	1,67
Ag	—	60,32	60,30	60,33.

Die bei der Destillation zwischen 195 und 198° übergehende Säure stellt eine farblose, etwas dickliche Flüssigkeit dar. Sie hat einen rein sauren Geschmack und einen eigenthümlichen sauren, an verdünnte Essigsäure und die Blätter von Pelargonium zonale erinnernden Geruch. Sie löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether, und wird aus der wässerigen Lösung durch Zusatz von schwefelsaurem Natron oder Chlorcalcium ölförmig abgeschieden. In einer Mischung von Kochsalz und Schnee wird die Säure dickflüssiger, ohne zu erstarren; bei der Destillation färbt sie sich nach und nach braun und hinterläfst einen geringen kohligen Rück-

stand. — Aus dieser theilweisen Zersetzung erklärt sich die Abwesenheit eines constanten Siedepunktes.

Diese Säure zersetzt leicht die Carbonate und bildet überhaupt leicht Salze. Ihre Natron-, Baryt- und Bleisalze sind in Wasser sehr löslich und krystallisiren nicht. Das erste erhält man beim Abdampfen als eine gummiartige weiche, die Luftfeuchtigkeit anziehende Masse, die zwei anderen stellen im trockenen Zustande farblose, glasige, amorphe Substanzen vor.

Das Kalksalz ist leicht löslich in Wasser, weniger leicht in Alkohol; bei langsamem Abdampfen der wässerigen Lösung bildet es farblose, prismatische, sternförmig gruppirte Krystalle; es schmeckt stechend, bitter und salzig. Bei 160 bis 170° verliert das krystallisirte Kalksalz Wasser und verwandelt es sich in eine gummiartige spröde Masse.

Das Kupferoxydsalz ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt schwer.

Das Silbersalz bekommt man beim Vermischen der Auflösung des Natronsalzes mit Silbernitratauflösung als einen weifsen, voluminösen, käsigen Niederschlag. Es löst sich wenig in kaltem, in kochendem Wasser aber ziemlich leicht, und scheidet sich beim Abkühlen der gesättigten heifsen Lösung in Form kleiner weifsen, seideglänzenden, büschelförmig vereinigten Nadeln ab. Auf Platinblech erhitzt wird es schwarz, schmilzt, stöfst nach der freien Säure riechende Dämpfe aus und hinterläfst metallisches Silber.

Die Analysen des krystallisirten, über Schwefelsäure getrockneten Salzes und der freien, bei 195 bis 198° übergegangenen Säure führen zu den Formeln $\mathrm{C_5H_9AgO_3}$ und $\mathrm{C_5H_{10}O_3}$.

1. 0,1913 Grm. Salz gaben 0,1855 Kohlensäure u. 0,0695 Wasser
2. 0,4047 „ „ „ 0,3965 „ „ 0,1495 „

In Procenten :

	Gefunden					Berechnet
	1.	2.	3.	4.	5.	
C	26,45	26,71	—	—	—	26,66
H	4,02	4,10	—	—	—	4,00
Ag	—	—	48,13	47,90	48,04	48,00.

0,3065 Grm. Säure lieferten 0,5680 Kohlensäure u. 0,2350 Wasser.

Hieraus ergiebt sich :

	Gefunden	Berechnet
C	50,53	50,84
H	8,51	8,47
O	40,96	40,69
	100,00	100,00.

Die Säure gehört also nach der Formel in die Milchsäurereihe. Ihre wenn auch nicht vollkommene Flüchtigkeit scheint mit den Eigenschaften der Säuren $ΘnH_{2n}Θ_3$ nicht übereinstimmend zu sein; von anderer Seite aber haben die Untersuchungen von Wurtz die Existenz einer Reihe Körper (der Glycole) dargethan, deren Kochpunkt dem gewöhnlichen Gesetze nicht zu folgen scheint*). Was die Consistenz der

*) Bekanntlich vermehrt sich im Allgemeinen die Flüchtigkeit der Körper, wenn die relative Menge der in ihrer Zusammensetzung sich findenden Sauerstoffatome, oder vielleicht richtiger der Wasserreste (HΘ) abnimmt; sie vermindert sich aber gewöhnlich mit zunehmendem Aequivalentgewichte. Die Flüchtigkeit in homologen Reihen hängt also von zwei entgegengesetzten Ursachen ab, und in den homologen Reihen der einbasischen Verbindungen bemerkt man nur den die Flüchtigkeit vermindernden Einflufs der Vergröfserung des Atomgewichtes um $ΘH_2$. Es ist aber denkbar, dafs auch solche homologe Reihen existiren, wo der Einflufs der relativen Verminderung der Wasserreste vorwiegend sein kann, und man findet wirklich, dafs in einigen homologen Reihen der mehrbasischen Verbindungen diese relative Verminderung der Zahl der Wasserreste schneller erfolgt, als in denen der einbasischen Verbindungen. Nimmt man die Reihen der ein-, zwei- und dreibasischen Alkohole, so hat man, wenn man mit X die

neuen Säure anbetrifft, die eigentlich zu der der Milch- und Glycolsäure nicht pafst, so könnte man dagegen bemerken, dafs Strecker die nach der Formel zu derselben Reihe gehörende Leucinsäure als ölförmig beschreibt. Wie dem auch sein mag, man kann vorläufig die neue Säure mit dem Namen *Valerolactinsäure* bezeichnen. Sie scheint auch eine gewisse Analogie mit den sauren Körpern zu haben, die neulich von Heintz durch Einwirkung des Alkoholnatriums und einiger seiner Homologen auf Monochloressigsäure erhalten worden sind, und in deren Kochpunkte Heintz dieselbe merkwürdige Abweichung vom gewöhnlichen Gesetze auch gefunden zu haben scheint. Seine Untersuchungen erlauben die Existenz mehrerer sauren Körper vorauszusehen, die unter sich und mit den Säuren der Milchsäurereihe isomer sind. Diese Isomerie kann durch folgende Formeln ausgedrückt werden :

$C_zH_{2z}O_3$, $C_nH_{2n-1}(C_mH_{2m+1})O_3$, $C_mH_{2m-1}(C_nH_{2n+1})O_3$

in welchen $z = n + m$.

Zahl der einbasischen Atome (oder was dasselbe ist, die Zahl der den Elementen gehörenden Affinitätseinheiten) des Radicals bezeichnet :

1.	Einbasisch	X_5 HO	X_9 HO	X_{13} HO	X_{17} HO	u. s. w.
2.	Zweibasisch	X_4 2HO	X_8 2HO	X_{12} 2HO	X_{16} 2HO	„
3.	Dreibasisch	X_3 3HO	X_7 3HO	X_{11} 3HO	X_{15} 3HO	„

Drückt man das Verhältnifs zwischen der Zahl der X-atome und der Wasserreste in Zahlen aus, so hat man :

1.	5	9	13	17	21	u. s. w.
2.	2	4	6	8	10	„
3.	1	$2^1/_3$	$3^2/_3$	5	$6^1/_3$	„

Betrachtet man nun das geometrische Verhältnifs irgend einer Zahl zu den folgenden Zahlen derselben Reihe, so findet man, dafs in der zweiten Reihe die Zahlen schneller als in der ersten, und in der dritten schneller als in den beiden vorhergehenden wachsen, und dafs also die relative Menge der Wasserreste in der zweiten Reihe schneller abnimmt, als in der ersten, und in der dritten schneller, als in den beiden ersten.

Heintz glaubt die von ihm entdeckten Körper nicht als Aethersäuren betrachten zu dürfen, da sie der Einwirkung des Aetzkali's widerstehen; mir scheint es aber, dafs ein solcher Schlufs nicht ganz gerechtfertigt werden kann. Sieht man die Milchsäure als zweibasisch an, so mufs man die neuen Körper ihrer Bildungsart gemäfs, welche der Bildung der Milchsäure aus Monochlorpropionsäure und Wasser analog ist, als Aethersäuren betrachten, während die Verbindungen, welche Heintz bei der Einwirkung der Monochlorsäuren auf die Salze der einbasischen Säuren zu erhalten hofft, wahrscheinlich der Buttermilchsäure von Wurtz und der Benzoëmilchsäure von Strecker und Socoloff analog sein werden. Die Milchsäure, obgleich zweibasisch, tauscht bei der Einwirkung von Aetzkali ihr zweites Wasserstoffäquivalent gegen Metall nicht aus; ihre zweibasischen Derivate erhält man nur unter besonderen Bedingungen, nämlich bei der Einwirkung von Phosphorsuperchlorid, und daher scheint das Studium der Einwirkung von diesem Reagens auf die neuen Körper von Heintz mehr als das der von Aetzkali geeignet, um ihre wahre Natur zu ermitteln. Wahrscheinlich können diese Körper, wie die Milchsäure selbst, bei einigen Reactionen das einbasische Radical $\mathrm{C_nH_{2n-2}(C_mH_{2m+1})O_2}$, und bei anderen das zweibasische Radical $\mathrm{C_nH_{2n-2}O}$ ausscheiden. Es ist indessen wahr, dafs die Methylsalicylsäure durch Aetzkali zersetzt wird; diese Eigenschaft gehört aber vielleicht nur den aromatischen Säuren und genügt wohl nicht, um dieselbe Eigenschaft in den Aethylsäuren der Milchsäure und ihrer Homologe finden zu glauben. In der Voraussetzung, dafs die von mir erhaltene Säure auch ein saurer Aether sein könnte und mit Rücksicht auf die bereits ausgesprochenen Gründe hielt ich es für interessant, die Einwirkung des Phosphorsuperchlorides auf valerolactinsauren Kalk zu studiren. Wäre die Valerolactinsäure in der That mit der Milchsäure

homolog, so müfste dabei Monochlorvalerylchlorür entstehen, das mit Wasser Monochlorvaleriansäure geben würde, und diese letztere müfste, unter dem Einflusse von Wasserstoff im Entstehungsmomente, in die Valeriansäure übergehen. — Leider war die mir zur Verfügung stehende Menge der Substanz zu gering, um sichere Resultate zu erlangen.

Mischt man schnell 1 Aeq. valerolactinsauren Kalk mit 2 Aeq. Phosphorsuperchlorid, so entsteht sogleich eine lebhafte Reaction, und man erhält, wenn man die Mischung der Destillation unterwirft, ein aus Phosphoroxychlorür und einem organischen chlorhaltigen Producte bestehendes Destillat. Man isolirt dieses letztere, indem man zum Destillat nach und nach Stücke von Eis so lange zusetzt, als noch eine Einwirkung bemerkt wird. Das so erhaltene Product stellt ein gelbes Oel vor, welches schwerer als Wasser ist, einen besonderen scharfen, die Augen reizenden Geruch hat und auf Lackmuspapier keine Reaction zeigt. Es kann nicht ohne theilweise Zersetzung destillirt werden und der Kochpunkt scheint zwischen 150 und 160° zu liegen. Mit Wasser längere Zeit auf 100° erhitzt zersetzt es sich allmälig und liefert eine stark saure Lösung, die Chlorwasserstoffsäure und eine organische chlorhaltige Säure enthält. Behandelt man nämlich diese Lösung mit kohlensaurem Silberoxyd, so fällt Chlorsilber nieder und die abfiltrirte Flüssigkeit besitzt die Eigenschaft, sich durch Kochen zu trüben und wieder Chlorsilber abzuscheiden. Diese letzte Umwandlung geht aber nur langsam von statten. Das durch Abdampfen der kochend gesättigten Lösung erhaltene Silbersalz schien eine grofse Aehnlichkeit mit dem valerolactinsauren Silberoxyde zu haben, aber als dasselbe durch Erhitzen zersetzt wurde, so bestand der Rückstand nicht aus reinem metallischem Silber, sondern enthielt auch Chlorsilber, und überhaupt entsprach der Silbergehalt des Salzes nicht ganz dem des valerolactinsauren Silberoxydes.

Die minder flüchtigen Theile der bei Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf valerolactinsauren Kalk erhaltenen rohen Producte gaben mit Wasser destillirt eine Lösung, die mit metallischem Zink und verdünnter Schwefelsäure behandelt wurde. Noch einmal destillirt und mit Silbercarbonat gesättigt lieferte diese Lösung ein Silbersalz, welches mit Schwefel- oder Oxalsäure einen dem der Valeriansäure analogen Geruch entwickelte.

Ich bin der Hoffnung, diese Untersuchung nach einiger Zeit wieder verfolgen zu können; bis so lange wäre es verfrüht, irgend welche Folgerungen aus den letztbeschriebenen Thatsachen ziehen zu wollen; zum Schlusse aber glaube ich noch bemerken zu müssen, dafs zwischen den Substanzen, die zur Bereitung des Jodmethylens dienen, und zwischen den in dieser Reaction sich bildenden Säuren ein gewisser Zusammenhang existirt. Bekanntlicher Weise giebt die Acrylsäure leicht Essig- und Ameisensäure, während die ihr analoge Zimmtsäure unter denselben Umständen Benzoësäure und Essigsäure liefert. Ferner haben die Versuche von Bertagnini und von Harnitzký gezeigt, dafs umgekehrt aus Benzoylaldehyd oder Benzoësäure und aus der Gruppe C_2H_3, die in Acetylderivaten eingeschlossen ist, Zimmtsäure erhalten werden kann. Auf ähnliche Weise wird hier aus Jodoform, welches die der Gruppe C_2H_3 analoge Gruppe CH einschliefst, und aus einer Substanz, die ein leicht in Acetyl übergehendes Radical Aethyl enthält, Acrylsäure gebildet.

Betrachtet man die Propionsäure C_3H_5O, HO als dem Kohlenstofftypus (mechanischen Typus) C_3H_8 angehörend, so mufs Acrylsäure C_3H_3O, HO zum Typus C_3H_6 gerechnet werden. Dieser letztere aber, wie überhaupt die Typen C_nH_{2n}, besitzt bekanntlich die Eigenschaft, sich mit 2 einbasischen Moleculen direct vereinigen zu können; er hat zwei Verwandtschaftseinheiten frei. Man weifs auch ferner, dafs

ein zusammengesetztes Molecul, welches kein Vereinigungsvermögen (keine freie Affinität) hat, indem es 1, 2 oder 3 einbasische Molecule aus seiner Zusammensetzung verliert, einen ein-, zwei- oder dreibasischen Rest bildet. Man ist also zu der Annahme genöthigt, dafs das eine zweibasische Molecul auch mit einem solchen Molecule sich verbinden kann, das keine freie Affinität hat; denn giebt das letztere dem ersten ein einbasisches Molecul ab, so werden sie beide einbasisch. — Auf diese Weise könnte auch die Acrylsäure mit Alkohol sich vereinigen, und man hat in der That: $C_3H_4O_2 + C_2H_6O = C_5H_{10}O_3$ (Valerolactinsäure).

Es ist meiner Ansicht nach nicht unwahrscheinlich, dafs die Valerolactinsäure einmal wirklich durch solche directe Vereinigung dargestellt werden wird. — Jedenfalls aber ist die synthetische Bildung der Säuren bei der Einwirkung des Alkoholnatriums auf Jodoform eine nicht uninteressante Thatsache.

Kasan, den $\frac{\text{27. Januar}}{\text{8. Februar}}$ 1860.

Ueber eine organische Base in der Coca*).

Wie schon in den ältesten Zeiten, findet man noch jetzt in Peru und anderen Ländern Südamerika's den Genufs der Coca, der Blätter von Erythroxylon-Arten, namentlich bei den Indianern, die sie mit etwas ungelöschtem Kalk oder Asche zu kauen pflegen, allgemein verbreitet, und es macht dieser Strauch dort einen nicht unbedeutenden Gegenstand der Cultur

*) Aus d. Nachrichten von der G. A. Universität und der K. Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen vom 21. März 1860.

aus. Ueber die physiologischen Wirkungen, die ihr Gebrauch hervorbringt, werden die wunderbarsten Angaben berichtet*); sie soll, mäfsig genossen, aufregend wirken, die Nahrung auf längere Zeit ersetzen können und fähig machen, die gröfsten Anstrengungen zu ertragen; ihr unmäfsiger Gebrauch aber, der, ähnlich dem Mifsbrauch des Opiums, häufig zum Laster wird, bringe, wie sich diefs bei den leidenschaftlichen Cocakauern, den Coqueros, zeige, alle die schädlichen Wirkungen der narcotischen Gifte, rauschartigen Zustand mit Visionen, frühes Altern, Stumpfsinn und Blödsinn hervor. Diese eigenthümlichen Wirkungen liefsen schon im Voraus in dieser Pflanze einen besonderen organischen Körper als das eigentlich wirksame Princip vermuthen, von dem mit grofser Wahrscheinlichkeit anzunehmen war, dafs er zur Klasse der organischen Basen gehören werde. Auch sind zur Aufsuchung dieses wirksamen Bestandtheils bereits verschiedene Versuche gemacht worden, von denen aber keiner zu einem positiven Resultat geführt hat **), vielleicht weil zu kleine Mengen der Blätter, oder zu alt gewordenes Material zur Untersuchung genommen wurden. Diese letzteren Schwierigkeiten konnten nun durch eine grofse Quantität frischer Coca beseitigt werden, die ich durch die Liberalität meines Freundes W. Haidinger in Wien zur Verfügung erhielt, der sie auf meinen Wunsch durch Dr. Scherzer, auf der bekannten Reise mit der K. K. östreichischen Fregatte Novara, von Lima hatte mitbringen lassen. Ueberhäuft mit anderen Geschäften, war ich nicht im Stande, die beabsich-

*) Vgl. unter andern : J. J. v. Tschudi's Peru, Bd. II, S. 299.

**) Ein Chemiker in La Paz in Bolivia glaubte aus der Coca eine krystallisirte Base dargestellt zu haben; ich konnte mich aber bei Untersuchung einer Probe von dieser vermeintlichen Base, die ich von Herrn v. Tschudi erhielt, leicht überzeugen, dafs sie nichts anderes als Gyps war.

tigte Arbeit über die Coca selbst vorzunehmen; ich übertrug sie einem der Assistenten des hiesigen Laboratoriums, Hrn. Niemann, der sie mit großsem Geschick und rühmlichster Ausdauer ausgeführt hat und dem es gelungen ist, in der Coca in der That eine eigenthümliche krystallisirbare organische Base zu entdecken, der nach dem gewöhnlichen Sprachgebrauch der Name *Cocaïn* beigelegt werden kann. Die Arbeit ist indessen noch weit entfernt beendigt zu sein; denn wenn auch das Dasein und die Eigenthümlichkeit des Cocaïns feststehen, so ist doch die Formel für seine Zusammensetzung noch nicht mit voller Sicherheit ausgemittelt, es sind über die Hauptfrage, die auch in practischer Hinsicht Wichtigkeit haben könnte, ob sie nämlich die physiologischen Wirkungen der Coca hervorbringt, noch keine Versuche gemacht, so wie auch noch die übrigen Bestandtheile der Pflanze, worunter sich eine neue Gerbsäure zu befinden scheint, genau untersucht werden sollen.

Zur Darstellung des Cocaïns wandte Hr. Niemann, nach manchen fruchtlosen Versuchen, das folgende Verfahren als das zweckmäfsigste an: die zerschnittenen Cocablätter wurden mehrere Tage lang mit 85 procentigem Alkohol, dem etwas Schwefelsäure beigemischt wurde, digerirt, die entstandene dunkel braungrüne Lösung ausgeprefst, filtrirt und dann mit dünnem Kalkhydrat versetzt. Hierdurch werden verschiedene Körper, namentlich ein Theil des Chlorophylls und ein Wachs, ausgefällt, welches letztere vollkommen farblos dargestellt werden kann. Die so behandelte alkalische Flüssigkeit wird nach dem Filtriren mit Schwefelsäure neutralisirt, der Alkohol davon abdestillirt und der Rest davon im Wasserbade abgedunstet. Der Rückstand wird mit Wasser vermischt, wodurch sich eine schwarzgrüne, halbflüssige Masse ausscheidet, die das übrige Chlorophyll enthält, während sich eine gelbbraune Lösung bildet, die das Cocaïn als schwefel-

saures Salz enthält. Das Cocaïn wird daraus durch kohlensaures Natron noch unrein als brauner Niederschlag gefällt. Durch Behandeln mit Aether wird die Base ausgezogen, nach dessen Verdunstung sie als eine noch gelbliche und noch riechende amorphe Masse zurückbleibt, in der sich aber bald concentrische Krystallringe zu zeigen anfangen. Durch wiederholte Behandlung mit Alkohol wird sie vollkommen rein und farblos erhalten.

Das Cocaïn krystallisirt in kleinen farb- und geruchlosen Prismen. In Wasser ist es wenig löslich, viel leichter in Alkohol, sehr leicht in Aether. Es reagirt stark alkalisch. Es schmeckt bitterlich und übt auf die Zungennerven die eigenthümliche Wirkung aus, dafs die Berührungsstelle vorübergehend wie betäubt, fast gefühllos wird. Es schmilzt bei 98° und erstarrt wieder krystallinisch. Bei höherer Temperatur zersetzt es sich grofsentheils unter Bildung ammoniakalischer Producte, nur ein kleiner Theil scheint sich unzersetzt zu verflüchtigen. Auf Platinblech erhitzt verbrennt es mit leuchtender Flamme ohne Rückstand.

Das Cocaïn neutralisirt die Säuren vollständig, indessen scheinen die meisten Salze lange amorph zu bleiben und nur schwer zu krystallisiren. Am leichtesten krystallisirt das salzsaure Salz, das auch unter starker Wärmeentwickelung entsteht, wenn man trockenes Chlorwasserstoffsäuregas zu Cocaïn leitet.

Das Cocaïn hat mit dem Atropin grofse Aehnlichkeit, indessen sind sie, wie vergleichende Reactionen und auch vorläufig schon die verschiedene Zusammensetzung gezeigt haben, wesentlich von einander verschieden. Sehr ähnlich sind sie auch durch die Aehnlichkeit der Goldchloridsalze, die beide aus den salzsauren Salzen durch Goldchlorid als hellgelbe, flockige Niederschläge, aus verdünnten warmen Lösungen in feinen gelben Krystallblättchen gefällt werden.

Aber das Cocaïngoldsalz ist dadurch so characterisirt und für die wahrscheinliche Constitution des Cocaïns so merkwürdig, dafs es bei der Zersetzung durch Erhitzen eine grofse Menge Benzoësäure bildet. Auch scheint das Cocaïn durchaus nicht auf die Pupille zu wirken.

W.

Ueber einige Derivate des Azoxybenzids;

von *N. Zinin* *).

Bei der Beschreibung meiner Untersuchungen über das Azoxybenzid und Azobenzid **) habe ich angeführt, dafs jeder dieser beiden Körper bei der Einwirkung der Salpetersäure zwei Producte liefert, und zwar ein in Alkohol schwerlösliches, und ein anderes darin verhältnifsmäfsig leichtlösliches. Später haben auch Laurent und Gerhardt die Producte der Einwirkung der Salpetersäure auf die obengenannten Körper studirt und für das Azobenzid zwei Producte beschrieben †) : einen leichtlöslichen Mononitrokörper, und einen schwerlöslichen Dinitrokörper; für das Azoxybenzid hingegen haben sie nur ein schwerlösliches Product gefunden, welches ihrer Analyse zufolge sich als ein Mononitrokörper ergab, von einem leichtlöslichen aber ist in ihrer Abhandlung nichts erwähnt.

---

*) Bulletin de l'Académie des sciences de St.-Pétersbourg I, 418.

**) Bull. phys.-math. de l'Acad. T. IV, Nr. 90; 1845.

†) Comptes rendus de l'Acad. des sc. de Paris, T. XXIX, p. 489 ff., und umständlicher im Compte rendu des trav. de chim. 1849, p. 417 ff. (diese Annalen LXXV, 67 ff.), so wie auch in Traité de chim. org. par Gerhardt, T. III, p. 11—15.

Da es mir wünschenswerth schien, die Natur dieses leichtlöslichen Productes kennen zu lernen, habe ich eine Untersuchung desselben vorgenommen.

Die Darstellung dieses Körpers aus dem Azoxybenzid ist mit weit gröfseren Schwierigkeiten verbunden, als die des schwerlöslichen, und es bildet sich davon verhältnifsmäfsig weniger, als von letzterem; man mufs die Einwirkung der Salpetersäure auf das Azoxybenzid durch Abkühlen mäfsigen, und darf weder rauchende noch ganz starke Salpetersäure anwenden, sonst erhält man nur sehr wenig von diesem Körper, und es ist dann aufserdem sehr schwierig, ihn von einer gleichzeitig mit ihm und dem schwerlöslichen Körper sich bildenden öl- oder harzartigen Masse zu trennen. Auf folgende Weise erhielt ich immer eine bestimmte Menge, namentlich ungefähr 25 pC. von dem angewendeten Azoxybenzid, eines ziemlich leicht zu reinigenden Körpers. Ein Theil Azoxybenzid wurde mit 5 Theilen Salpetersäure von 1,45 spec. Gew. übergossen; das Azoxybenzid schmilzt und schwimmt auf der Säure in noch unverändertem Zustande; bei vorsichtigem Erhitzen aber löst es sich auf und dabei beginnt eine Reaction, in Folge deren die Flüssigkeit sich von selbst sehr stark erhitzt und gut abgekühlt werden mufs. Nach Beendigung der Reaction gesteht die Flüssigkeit durch Ausscheidung eines festen Körpers zu einem dicken Brei, welchen man zur Entfernung der Mutterlauge auf ein Filter bringt; das darauf Zurückbleibende zerreibt man gut mit Wasser, wascht es sorgfältig damit aus, und kocht es dann 3- oder 4mal mit kleinen, zur vollkommenen Auflösung der ganzen Masse bei weitem nicht hinreichenden Mengen Alkohols aus (auf 1 Theil angewendetes Azoxybenzid jedesmal nicht mehr als 4 Thl. Alkohol). Beim Abkühlen der von dem Rückstande abgegossenen heifsen Auflösungen krystallisirt aus ihnen das schwerlösliche Product; in der ersten

Portion sind, wenn zum Auskochen nur kleine Mengen von Alkohol genommen worden waren, die haarförmigen Krystalle des schwerlöslichen Körpers gemengt mit viel gröfseren, nadelförmigen des leichtlöslichen, und in diesem Falle mufs man noch etwas Alkohol zusetzen und das Ausgeschiedene durch Erhitzen wieder auflösen. Sobald nun beim Abkühlen, nach der Ausscheidung der haarförmigen Krystalle oder glanzlosen Fäden des schwerlöslichen Körpers, glänzende Nadeln des leichtlöslichen sich zu zeigen beginnen, seiht man die Flüssigkeit durch Leinwand, giefst das Durchgegangene mit den übrigen, vom ausgeschiedenen schwerlöslichen abfiltrirten, Auskochungen zusammen, und destillirt einen Theil des Alkohols ab, worauf aus dem Rückstande beim Erkalten Krystalle anschiefsen. Ein Theil des Körpers setzt sich dabei gewöhnlich in ölförmigem Zustande ab, wandelt sich jedoch bald in eine feste Krystallmasse um. Wenn man alles zusammen 2- oder 3mal aus neuen kleinen Mengen sehr starken Alkohols umkrystallisirt, so erhält man den Körper in reinem Zustande in Krystallen, welche in Ansehen und Farbe denen des Azoxybenzids sehr ähnlich sind. Aus einem Theile Azoxybenzid erhält man etwas mehr als 25 pC. des leichtlöslichen und ungefähr 75 pC. des schwerlöslichen Körpers. Um die Einwirkung der Salpetersäure besser leiten zu können und gewisser ein gutes Resultat zu erreichen, thut man wohl, nicht mehr als eine Unze Azoxybenzid auf einmal in Arbeit zu nehmen.

Die Krystalle des leichtlöslichen Körpers schmelzen bei + 49° C.; beim Erwärmen mit Alkohol verwandelt sich ein Theil derselben vor dem Auflösen in eine bräunlich-gelbe ölartige Flüssigkeit, welche beim Kochen in grofser Menge aufgelöst wird; je schwächer der angewendete Alkohol war, desto mehr Substanz scheidet sich aus der Auflösung beim Erkalten in flüssiger Form aus; später setzt die trübe Flüs-

sigkeit Krystalle ab und bald erstarrt auch die zuerst abgeschiedene ölartige Flüssigkeit zu einer krystallinischen Masse.

In Aether und Benzol löst sich die Substanz sogar ohne Erwärmen sehr leicht und in viel gröfserer Menge, als in Alkohol. Beim freiwilligen, allmäligen Verdampfen der Benzollösung, am besten in einer Probirröhre, bilden sich zuweilen neben nadelförmigen oder prismatischen Krystallen auch ziemlich grofse sechsseitige Tafeln (bis zu 1 Linie im Durchmesser), welche aus rhombischen Tafeln durch Abstumpfung der spitzen Ecken des Rhombus entstanden sind. Aus Aether ist es mir gelungen, zolllange Prismen mit rhombischer Basis zu erhalten, deren Seitenflächen fast 1 Linie breit waren.

Beim Erhitzen in einer Retorte fängt der Körper an zu kochen und zersetzt sich dann plötzlich unter gelinder Verpuffung, wobei eine kleine Menge einer ölartigen braunen Flüssigkeit sich verflüchtigt und viel Kohle zurückbleibt. Zur Analyse wurden reine Krystalle zerrieben und unter der Glocke der Luftpumpe über Schwefelsäure getrocknet.

0,5137 des Körpers gaben 1,1136 Kohlensäure und 0,1826 Wasser, entsprechend 59,12 pC. Kohlenstoff und 3,94 pC. Wasserstoff.

0,520 gaben 1,1306 Kohlensäure und 0,1810 Wasser, entsprechend 59,29 pC. Kohlenstoff und 3,86 pC. Wasserstoff.

0,531 desselben Körpers gaben 72 CC. Stickstoff bei 0° C. und 76 MM. Barometerstand, entsprechend 17,03 pC. Stickstoff.

Demzufolge entspricht die Zusammensetzung des Körpers der Formel $C_{24}(H_9, NO_4)N_2O_2$.

	berechnet		gefunden	
C_{24}	144	59,25	59,12	59,29
H_9	9	3,70	3,94	3,86
N_3	42	17,28	17,03	17,03
O_6	48	19,77	19,91	19,82
		100,00	100,00	100,00.

Der untersuchte Körper ist demnach ein Mononitrokörper, und seiner elementaren Zusammensetung nach übereinstimmend mit dem gleichzeitig mit ihm durch die Einwirkung der Salpetersäure auf das Azoxybenzid entstehenden schwerlöslichen Körper. Zu weiterer Bestätigung dieses Factums habe ich auch den schwerlöslichen Körper analysirt.

Der reine, mehrmals aus Alkohol umkrystallisirte Körper wurde bei 100° C. getrocknet (er schmilzt bei + 153° C.).

0,523 des Körpers gaben 1,138 Kohlensäure und 0,183 Wasser, entsprechend 59,34 pC. Kohlenstoff und 3,88 pC. Wasserstoff.

0,472 desselben Körpers gaben 65 CC. Stickstoff bei 0° C. und 76 MM. Barometerstand, entsprechend 17,29 pC. Stickstoff.

Diese Analysen führen zu der Formel $C_{24}H_9N_3O_6$.

Wir erhalten also aus dem Azoxybenzid durch Einwirkung der Salpetersäure zwei Körper von einer und derselben elementaren Zusammensetzung, aber ganz verschiedenen physikalischen Eigenschaften; ich will den schwerlöslichen Körper Nitro-Azoxybenzid und den leichtlöslichen Isonitro-Azoxybenzid nennen. Es war nun interessant zu untersuchen, wie sich diese Körper gegen verschiedene Reagentien verhalten und welche Umwandlungen sie zu erleiden fähig sind. Ich begann mit der Einwirkung reducirender Substanzen.

Eine alkoholische Lösung von Schwefelammonium verwandelt das Nitro-Azoxybenzid in eine organische Base; dieser Nitrokörper verhält sich also ganz so wie die Mehrzahl der anderen Nitrokörper. Die aus ihm erhaltene Base ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und Benzol, krystallisirt gut aus diesen Lösungen und giebt mit Säuren beständige Salze, mit der Schwefelsäure z. B. ein in weifsen, glänzenden Schuppen krystallisirendes, in Alkohol sehr schwerlösliches und auch in Wasser nicht besonders leichtlösliches

Salz. Die weitere Untersuchung dieser Base habe ich meinem Schüler Hrn. Schmidt überlassen, welcher sie später der Academie vorzulegen die Ehre haben wird.

Eine alkoholische Lösung von Schwefelammonium wirkt ebenfalls auf das leichtlösliche Isonitro-Azoxybenzid reducirend ein, verwandelt dasselbe aber in einen in Wasser gänzlich unlöslichen, und mit Säuren keine Verbindungen eingehenden Körper. Beide Körper entstehen durch Reduction, unter Ausscheidung von Schwefel; die Mengen des letzteren sind aber verschieden, und zwar scheidet sich bei der Reduction des schwerlöslichen ein Dritttheil mehr aus, als bei der des leichtlöslichen. Für 1 Aeq. des ersteren Körpers bekommt man 6 Aeq. Schwefel, wie es in der Mehrzahl der Fälle bei der Reduction von Nitrokörpern (d. h. bei der Substitution der Gruppe NO_4 durch die Gruppe NH_2) stattfindet; für 1 Aeq. des zweiten Körpers aber scheidet sich nur 4 Aeq. Schwefel ab.

Den durch Reduction des Isonitro-Azoxybenzids mittelst Schwefelammonium entstehenden Körper erhält man auf folgende Weise in reinem Zustande. Wenn das Schwefelammonium nicht mehr auf die kochende alkoholische Lösung des Isonitro-Azoxybenzids einwirkt, so filtrirt man die Flüssigkeit vom ausgeschiedenen Schwefel ab, setzt das Kochen noch einige Zeit fort, bis der gröfste Theil des Ammoniaks verflüchtigt ist, und läfst nun erkalten; setzt sich dabei noch Schwefel ab, so giefst man die Flüssigkeit davon ab und vermischt sie mit Wasser, wodurch sie sich trübt und nach einiger Zeit mit Krystallen erfüllt. Diese filtrirt man ab und krystallisirt sie aus schwachem (35- bis 40procentigem) Alkohol um; ein solcher Alkohol löst zwar auch beim Kochen nur wenig von der Substanz, dafür aber löst er fast gar nichts von einem ölartigen rothbraunen Körper auf, welcher sich in geringer Menge als Nebenproduct bildet und von welchem

man, eben so wie von einer kleinen Menge Schwefel, das Hauptproduct durch Umkrystallisiren aus starkem Alkohol nur schwierig zu trennen vermag. Löst man die aus schwachem Alkohol erhaltenen Krystalle in ungefähr 3 Theilen kochenden starken Alkohols, so erhält man nach dem Erkalten das zu reinigende Product der Reduction in ziemlich reinem Zustande, und zwar bei langsamem Anschiefsen aus starkem Alkohol in der Form langer, feiner, glänzender Nadeln von gelblicher Farbe, oder, bei schnellem Anschiefsen, besonders aus schwachem Alkohol, als schmale, ausgezackte, metallglänzende, kaum etwas gelblich gefärbte Blätter. In heifsem Alkohol ist der Körper fast in allen Verhältnissen löslich, in Wasser dagegen sowohl in der Kälte als in der Wärme fast unlöslich. Die alkoholische Lösung wird durch Wasser milchartig getrübt, aber bald darauf durch Ausscheidung von Krystallen wieder klar. In Aether, Benzol und Steinöl ist der Körper ebenfalls sehr leicht löslich, und auch in Säuren löst er sich leichter als in Wasser; seine Auflösung in starker Salzsäure oder Essigsäure trübt sich mit Wasser und es scheidet sich ein unveränderter und nicht mit Säure verbundener Körper aus. Krystallisirte Verbindungen desselben mit Säuren zu erhalten ist mir auf keine Weise gelungen. Auch Salpetersäure, namentlich starke, löst den Körper sehr leicht auf, wobei, selbst wenn man etwas erwärmt, ohne jedoch zu kochen, keine rothen Dämpfe auftreten. Nimmt man auf einen Theil des Körpers ungefähr acht Theile einer von salpetriger Säure freien Salpetersäure von 1,45 spec. Gew., erhitzt vorsichtig bis zur Auflösung und läfst erkalten, so bilden sich in dieser Lösung nadelförmige Krystalle; sammelt man diese in einem Trichter, trocknet sie auf einem Ziegelstein und löst sie in heifsem Alkohol, so erhält man beim Abkühlen gelbe, lange, starkglänzende und irisirende, flache Nadeln. Mischt man die

abgeflossene Salpetersäure mit Wasser, so trübt sie sich und scheidet alsdann einen festen Körper aus, welchen man nach gehörigem Auswaschen mit Wasser und Umkrystallisiren aus Alkohol ebenfalls in der Form gelber, dem Aussehen nach von den vorher beschriebenen verschiedener Nadeln erhält; die einen und die anderen sind fast unlöslich in Wasser und ziemlich leichtlöslich in Alkohol. Verstärkt man die Einwirkung der Salpetersäure auf unseren Körper durch Wärme, wobei rothe Dämpfe auftreten, so erhält man Producte, welche den eben beschriebenen nicht ähnlich sind, und zwar ein anderes, in Salpetersäure schwer- und in Alkohol sehr schwerlösliches.

Der durch die Reduction des Isonitro-Azoxybenzids erhaltene Körper schmilzt beim Erwärmen bis zu + 85° C. zu einer gelben Flüssigkeit und wird beim Erkalten sogleich wieder fest; erhitzt man ihn aber noch etwas höher, so erstarrt er nicht sobald wieder zu einer krystallinischen Masse, sondern bleibt ölartig und durchsichtig auch bei einer bedeutend unterhalb seines Schmelzpunktes liegenden Temperatur. Bei sehr starker Erhitzung bräunt sich die geschmolzene Substanz, geräth in Kochen und giebt ein ölartiges Destillat, welches gewöhnlich eine braune oder sogar schwarze Farbe besitzt, weil es schwierig ist, sowohl das Spritzen, als auch das Aufsteigen der Flüssigkeit an den Wänden der Retorte zu verhüten. Dieses Destillat erstarrt zu einer krystallinischen Masse, welche sich in heifsem Alkohol mit gelber Farbe löst, wobei ein braunes oder schwarzes Product eine kleine Menge eines schwarzen Körpers ungelöst zurückläfst. Die Lösung setzt beim Erkalten lange, fast farblose, nur schwach gelbliche Nadeln ab, welche in Alkohol leicht, aber doch schwerer löslich sind als der Körper, aus welchem sie durch Einwirkung der Wärme entstanden sind; in der Retorte bleibt ein nicht unbedeutender Rückstand von Kohle.

Die Analyse des aus dem Isonitro-Azoxybenzid durch Reduction mittelst Schwefelammonium erhaltenen Körpers hat für denselben die Formel $C_{24}H_9N_8O_2$ ergeben.

0,5054 des unter der Glocke der Luftpumpe über Schwefelsäure getrockneten Körpers gaben 1,2666 Kohlensäure und 0,207 Wasser, entsprechend 68,34 pC. Kohlenstoff und 4,55 pC. Wasserstoff.

0,3685 desselben Körpers gaben 0,923 Kohlensäure und 0,150 Wasser, entsprechend 68,30 pC. Kohlenstoff und 4,52 pC. Wasserstoff.

0,525 des Körpers gaben 81 CC. Stickstoff bei 0° C. und 76 MM. Barometerstand, entsprechend 19,38 pC. Stickstoff.

	berechnet		gefunden	
C_{24}	144	68,24	68,34	68,30
H_9	9	4,26	4,55	4,52
N_8	42	19,90	19,38	19,38
O_2	16	7,60	7,73	7,80
		100,00	100,00	100,00.

Die Analyse, mit welcher auch die Menge des bei der Reduction ausgeschiedenen Schwefels im Einklange steht, weist also darauf hin, dafs dieser Körper aus dem Isonitro-Azoxybenzid durch Austreten von 4 Atomen Sauerstoff ohne Eintreten von Wasserstoff an ihre Stelle entstanden ist, und seine Bildung hat nach folgender Gleichung stattgefunden :

$$C_{24}H_9(NO_4)N_2O_2 + 4\,HS = C_{24}H_9N_8O_2 + 4\,HO + 4\,S.$$

Eine solche Ausnahme bei der Bildung dieses Körpers verdient, wie es mir scheint, alle Aufmerksamkeit, und defshalb beabsichtige ich mich mit der Untersuchung einiger aus diesem Körper sowohl als auch aus dem Isonitro-Azoxybenzid hervorgehenden Verbindungen zu beschäftigen, um die Natur dieser Substanzen genauer auszumitteln. Jetzt will ich schliefslich nur noch der Wirkung einer alkoholischen Lösung von Aetzkali auf das Isonitro-Azoxybenzid erwähnen.

Uebergiefst man 1 Theil Isonitro-Azoxybenzid mit einer heifsen Lösung von 1 Theil Aetzkali in 8 Theilen Alkohol, so schmilzt es augenblicklich und löst sich dann beim Kochen mit schmutziggrüner Farbe auf; diese Auflösung fährt in Folge einer in ihr stattfindenden Reaction von selbst zu kochen fort, ihre Farbe geht in eine braunrothe über, die alkalische Reaction wird bedeutend schwächer und sie nimmt denselben Geruch an, welcher einem Gemenge von Nitrobenzid mit einer alkoholischen Kalilösung eigenthümlich ist. Kocht man nun bis zur Ausscheidung eines ölartigen oder harzartigen Körpers und wascht diesen mit Wasser aus, so erhält man als Rückstand eine braune, dickflüssige, theerähnliche Masse, welche über Nacht zu einem festen Körper erstarrt, aus dem es mir aber bis jetzt noch nicht gelungen ist, durch Umkrystallisiren ein reines Product zu erhalten. Erhitzt man den unreinen Körper in einer Retorte über seinen Schmelzpunkt, so erhält man zuerst etwas Wasser, dann aber beginnt in ihm gleichsam eine neue Reaction, in Folge deren er sich stark erhitzt und sogar bei der vorsichtigsten Regulirung des Feuers gewöhnlich unter Entwickelung eines riechenden Gases übersteigt. Giefst man nach Beendigung dieser Reaction das Uebergestiegene zurück und destillirt nun, so erhält man eine krystallinische orangefarbige Masse, welche von einer kleinen Menge eines ölartigen Körpers durchdrungen ist; prefst man letzteren ab, so erhält man eine eigenthümliche, aus der alkoholischen Lösung in dünnen, schmalen, langen Blättern von gelblicher Farbe krystallisirende Substanz, welche dem Nitranilin sehr ähnlich sieht, aber in Wasser unlöslich und vollkommen neutral ist. Von 10 Th. Isonitro-Azoxybenzid erhält man jederzeit 4 Th. oder nur wenig mehr von diesem Körper; destillirt man aber Isonitro-Azoxybenzid mit einer alkoholischen Kalilösung direct bis zu Ende, so erhält man weniger davon. Die ölartige,

mit diesem Körper zugleich sich bildende Flüssigkeit hat keine basischen Eigenschaften; in der Retorte bleibt viel Kohle zurück.

Ich führe noch an, dafs von den Producten der Einwirkung der Salpetersäure auf das Azobenzid nicht allein der Dinitrokörper durch reducirende Substanzen eine organische Base liefert, sondern auch der leichtlösliche Körper, welcher Laurent und Gerhardt's Analysen zufolge ein Mononitrokörper ist.

Untersuchungen über die metallhaltigen organischen Radicale;

von *A. Cahours* *).

Erster Theil.

Gewisse mehr oder weniger complicirt zusammengesetzte Atomgruppen, welche sich genau so wie unzerlegbare Körper verhalten, sind als *Radicale* bezeichnet worden. Diese Substanzen, deren Studium im höchsten Grade belehrend ist, haben namentlich seit der Veröffentlichung der classischen Arbeit Bunsen's über das Kakodyl und den schönen Untersuchungen Frankland's über das Zinkäthyl die Aufmerksamkeit der Chemiker gefesselt. Ich habe mit grofser Sorgfalt die Untersuchung hierhergehöriger interessanter Producte, welche ich bereits gemeinsam mit Riche vor einigen Jahren

*) Ann. chim. phys. [3] LVIII, 5. Nach vorläufigen Mittheilungen wurden kurze Angaben einiger Resultate schon in Bd. CXI, S. 236 dieser Annalen aufgenommen.

in Angriff genommen hatte *), wieder aufgenommen; ein eingehendes Studium dieser Verbindungen hat mir gestattet, in der hier zu versuchenden Weise ihr so bemerkenswerthes Verhalten gegenüber dem Sauerstoff, dem Chlor, dem Schwefel u. a. zu erklären.

Ein unzerlegbarer Körper kann sich mit den anderen nicht nach allen Verhältnissen verbinden; die tägliche Erfahrung belehrt uns in unbestreitbarer Weise, dafs zwei Körper nur eine sehr beschränkte Zahl von Verbindungen unter sich zu bilden im Stande sind. Ferner noch zeigen, wenn die Zahl dieser Verbindungen 2 oder 3 übersteigt, die weiteren im Allgemeinen nur wenig Beständigkeit; diefs ist z. B. der Fall bei den Verbindungen des Chlors mit Sauerstoff.

Unter den verschiedenen Verbindungen, welche zwei unzerlegbare Körper unter einander bilden können, giebt es Ein Verbindungsverhältnifs, welchem gröfsere Beständigkeit zukommt als den übrigen und nach welchem die verschiedenen Verbindungen nothwendig hinstreben. So ist für die Alkalimetalle das stabilste Verbindungsverhältnifs durch die allgemeine Formel RX ausgedrückt, während es für das Eisen und die demselben analogen Metalle die Form R_2X_3 hat und sich für das Titan oder Zinn durch die Formel RX_2 repräsentiren läfst. Aber die mehr oder weniger grofse Beständigkeit eines solchen Verbindungsverhältnisses ist offenbar nur eine in Bezug auf die gerade betrachteten besonderen Umstände relative. Stets werden, wenn man die verschiedenen Verbindungen, welche ein Körper zu bilden fähig ist, unter den Einflufs Eines bestimmten Umstandes bringt, dieselben in das Verbindungsverhältnifs übergehen, welches für diesen Umstand das einzig mögliche ist. Jedermann weifs z. B.,

*) Vgl. diese Annalen LXXXIV, 333; LXXXVIII, 316; XCII, 561. *D. R.*

dafs von allen möglichen Verbindungen des Phosphors mit dem Sauerstoff die Phosphorsäure die beständigste ist. Man kann wohl unter besonderen Umständen den Phosphor auch nach anderen Verhältnissen mit Sauerstoff vereinigen, aber diese anderen Verbindungen neigen alle bei höheren Temperaturen dazu, in Phosphorsäure überzugehen. So lange also der Phosphor noch nicht die zu seiner Umwandlung in Phosphorsäure nothwendige Menge Sauerstoff aufgenommen hat, kann man ihm noch neue Mengen des letzteren zufügen. Mehr noch : man kann an der Stelle eines Theils dieses Sauerstoffs andere unzerlegbare Körper, wie Chlor, Schwefel u. a. zutreten lassen, so dafs die unter den Benennungen Phosphoroxychlorid, Phosphorsulfochlorid u. a. bekannten Verbindungen entstehen, welche wie die Phosphorsäure dem Verbindungsverhältnifs PX_5 angehören.

Bringt man also zwei unzerlegbare Körper zusammen, welche sich unter ganz bestimmten Bedingungen vereinigen können, so giebt es für diese Körper ein Sättigungsverhältnifs, bei welchem ein nicht zu überschreitender Gleichgewichtszustand stattfindet. So lange dieser Gleichgewichtszustand noch nicht erreicht ist, kann man dem ersteren Körper eine neue Menge des zweiten zutreten lassen, und so fort, bis jenes Sättigungsverhältnifs sich hergestellt hat. Nun ist es aber gewifs, dafs manche Körper durch Vereinigung mit einem anderen Producte geben, die ein eben so grofses oder selbst noch stärkeres Verbindungsbestreben, als der unzerlegbare Körper selbst, besitzen. Solche Producte sind das Kohlenoxyd, die schweflige Säure u. a., welche nicht nur neue Mengen Sauerstoff mit gröfserer Leichtigkeit als der Kohlenstoff oder der Schwefel selbst aufnehmen können, sondern welche aufserdem mit Chlor, mit Jod u. a. Verbindungen einzugehen im Stande sind, die den höchsten Oxydationsstufen correspondiren. Solche Atomgruppen, welche

man unversehrt aus den von ihnen eingegangenen Verbindungen wieder abscheiden kann und die somit ganz das Verhalten unzerlegbarer Körper nachahmen, werden als *Radicale* bezeichnet. Man begreift, welches Aufsehen die Entdeckung des Cyans erregen mufste, welches, so lange seine Elementarconstitution nicht zerstört wird, ein dem des Chlors so vergleichbares Verhalten zeigt, dafs die chemische Geschichte der Cyanverbindungen der der Chlorverbindungen fast entspricht. Nun können wir uns heutzutage leicht Rechenschaft über das Verhalten des Cyans geben, indem wir von dem über die Stickstoffverbindungen überhaupt Bekannten ausgehen.

Jede Verbindung kann als ein im Gleichgewichtszustand befindliches Molecularsystem betrachtet werden, in welchem die Atome unter einander durch mehr oder weniger mächtige Verwandtschaften angezogen werden. Ersetzt man eines oder mehrere Atome eines in der Verbindung enthaltenen Elements durch eine gleiche Zahl von Atomen einer anderen Substanz, so erhält man neue Verbindungen, die alle dieselbe mechanische Gruppirung, wie die ursprüngliche Verbindung, besitzen, deren Gleichgewichtszustand aber innerhalb sehr enger Grenzen verschieden sein kann, je nachdem die gegenseitigen Anziehungen der die neuen Verbindungen bildenden Körper mehr oder weniger mächtig als die der ursprünglichen Körper sind. So kann das Ammoniak seinen Wasserstoff ganz oder theilweise gegen Chlor, Brom, Jod, Kohlenstoff, Aethyl, Metalle u. a. austauschen, um Verbindungen zu bilden, welche zu demselben System gehören aber die verschiedensten Gleichgewichtszustände darbieten.

Während das Ammoniak der Temperatur der dunkelen Rothglühhitze vollkommen widersteht, ist es leicht erklärlich, wie der Chlorstickstoff schon bei Temperaturen, die unter dem Siedepunkt des Wassers liegen, zerstört wird, denn die gegenseitige Anziehung zwischen Chlor und Stickstoff ist ohne

Vergleich schwächer als die den Stickstoff an den Wasserstoff bindende.

Lassen wir nun aus der ursprünglichen Gruppirung einer Verbindung ein Atom ohne es zu ersetzen austreten, und bietet die nach dem Austritt dieses Atoms bleibende Verbindung eine gewisse Beständigkeit, so wird dieselbe das aufgetretene Atom von neuem aufzunehmen und die vorher bestandene Verbindung wieder herzustellen, oder auch ein anderes Atom aufzunehmen und eine neue demselben Typus angehörende Verbindung hervorzubringen im Stande sein, und somit sich als ein Radical verhalten. So ersetzen wir durch Einwirkung von Kohle auf Ammoniak bei Rothglühhitze 2 At. Wasserstoff durch 2 At. Kohlenstoff und lassen Cyanwasserstoffsäure entstehen, die demselben Typus, wie das Ammoniak, angehört. Diese Säure giebt bei ihrer Einwirkung auf Quecksilberoxyd Cyanquecksilber, das noch mit ihr die gröfste Analogie zeigt, und bei Wegnahme des Quecksilberatomes aus ihm bleibt die Verbindung NC_2, die, um wieder in den Ammoniaktypus einzutreten, einen der verschiedenen einfachen Körper aufnehmen mufs, welche ihr gegenüber sich bald electropositiv und bald electronegativ verhalten. Spielt das Cyan in dieser Art auf das Vollständigste die Rolle eines unzerlegbaren Körpers, so beruht dies also zum Theil auf seiner beträchtlichen Stabilität und zum andern Theil auf seinem Bestreben, in Verbindungen, die dem Maximum der Sättigung und dem Typus des Ammoniaks wieder entsprechen, durch Aufnahme von 1 Atom eines unzerlegbaren Körpers überzugehen.

Wenn Methyl, Aethyl, Amyl u. s. w. mit gewissen unzerlegbaren Körpern zusammentreten, so entstehen Producte, welche zu Sauerstoff, Chlor u. a. eine weit gröfsere Verwandtschaft haben als jene unzerlegbaren Körper selbst; während z. B. das Zink den Sauerstoff aus der atmosphäri-

schen Luft nur langsam absorbirt und auf reines Wasser bei gewöhnlicher Temperatur nicht einwirkt, zersetzt es das Wasser mit äufserster Heftigkeit, wenn es mit Methyl oder Aethyl verbunden ist, indem das Molecul einer solchen Verbindung sich bei dieser energischen Einwirkung zu Zink, das sich mit dem Sauerstoff, und zu Methyl oder Aethyl, das sich mit dem Wasserstoff vereinigt, spaltet. Ebenso verhält es sich mit dem Magnesium und dem Aluminium, und in noch höherem Grade mit den electropositiven Metallen wie Kalium und Natrium.

Die Metalle, welche electronegativer sind als das Zink, so z. B. das Zinn, das Blei, das Quecksilber, und welche ebenso wie die vorhergehenden sich mit den Alkoholradicalen vereinigen können, bilden wie sie Verbindungen, die auch noch grofse Verwandtschaft gegen Sauerstoff, Chlor u. a. zeigen; aber da diese Verwandtschaften weniger energisch sind, wird nothwendig, wenn das Sättigungsverhältnifs bereits erreicht ist, die Verbindung sich diesen letztgenannten Körpern gegenüber wie eine indifferente Substanz verhalten, oder es werden diese Körper, wenn das Sättigungsverhältnifs noch nicht erreicht ist, zur Herstellung desselben einfach zutreten.

Die aus Methyl oder Aethyl und einem solchen Metall zusammengesetzten Substanzen werden, da sie sich aus derartigen weiteren Verbindungen unversehrt wieder ausscheiden lassen, die Rolle von unzerlegbaren Körpern spielen. Die so merkwürdigen Eigenschaften dieser Aethyl oder Methyl enthaltenden Metallverbindungen, welche sich ganz so wie wahre Metalle von noch electropositiverem Character als die in ihnen enthaltenen Metalle verhalten, haben sehr gerechtfertigte Zweifel daran, ob die Metalle wirklich einfache Körper seien, entstehen lassen, wenn gleich die Chemie bis jetzt noch keine Thatsache kennt, welche einer Hypothese über die etwaige Zusammensetzung derselben eine Stütze biete.

Vereinigen sich Methyl oder Aethyl mit den electronegativen Substanzen, welche an der Spitze der Reihe der unzerlegbaren Körper stehen (Sauerstoff, Chlor, Brom, Jod u. s. w.), so entstehen sehr beständige und vollkommen neutrale Körper; in dem Mafse, als man in dieser Reihe herabsteigt und dem das letzte Glied derselben bildenden Kalium sich nähert, erhält man Verbindungen, die immer weniger beständig und zuletzt mit so energischen Verwandtschaften ausgestattet sind, dafs ihr Molecul sich spaltet und einfachere und beständigere Producte sich bilden.

Für die zwischen diesen Extremen liegenden Körper erhält man Verbindungen, die zu dem Sauerstoff, Chlor, Jod u. s. w. grofse Verwandtschaft haben, direct in weitere Verbindungen eintreten und unversehrt wieder daraus abgeschieden werden können, und sich somit als wahre Radicale verhalten, sofern nicht das Verhältnifs, nach welchem Methyl oder Aethyl mit jenen Körpern vereinigt sind, dem Sättigungsverhältnifs für dieselben entspricht, in welchem Falle das Molecul jener Verbindungen unfähig sein mufs, weitere Verbindungen einzugehen.

Bildet ein unzerlegbarer Körper mit verschiedenen anderen Körpern mehrere Verbindungen, für welche die Grenze, bei welcher das Sättigungsverhältnifs erreicht ist, durch die Formel AB_x (wo x eine ganze und ein einfaches Verhältnifs bedingende Zahl bedeutet) ausgedrückt ist, so lassen sich erfahrungsgemäfs aus jenem unzerlegbaren Körper und den verschiedenen Alkoholradicalen (Methyl, Aethyl u. s. w.) Verbindungen, die dem Sättigungsverhältnifs in verschiedener Weise entsprechen, darstellen. So lange die Zahl der in Verbindung eintretenden Molecule des Alkoholradicals kleiner als x ist, kann sich die neue Verbindung noch mit Sauerstoff, Chlor u. s. w. vereinigen und wie ein wahres Radical functioniren. Die Erfahrung lehrt in gleicher Weise, dafs in dem Mafse,

wie die Zahl der mit A sich vereinigenden Molecule des Alkoholradicals gröfser wird, die resultirenden Verbindungen mit immer gröfserer Verwandtschaft zu Sauerstoff, Chlor, Jod u. s. w. ausgestattet sind und die von ihnen einzugehenden Sauerstoffverbindungen nicht mehr wie zuerst sauren oder neutralen, sondern deutlichst ausgesprochenen basischen Character haben. In dieser Beziehung bietet das Arsen eins der schlagendsten und lehrreichsten Beispiele. Dieser Körper nämlich hat das Bestreben, hauptsächlich entsprechend den Verhältnissen AsX_3 und AsX_5 Verbindungen einzugehen. Wir können somit aus Arsen und Methyl im Maximum fünf bestimmte Verbindungen sich bilden lassen, deren letzte, weil bei ihr Sättigung vorhanden ist, nicht mehr fähig sein kann weitere Verbindungen einzugehen. Nun haben die Untersuchungen von Bunsen, Baeyer, Landolt und meine eigenen nachgewiesen, dafs sich aus Arsen und Methyl wirklich die vier Verbindungen

$$AsMe; \quad AsMe_2; \quad AsMe_3; \quad AsMe_4$$

erhalten lassen. Bringt man diese Verbindungen zugleich mit überschüssigem Sauerstoff unter Umstände, wo sich Verbindungen, deren Zusammensetzung dem Sättigungsverhältnifs entspricht, bilden können, so wird man erhalten :

$$AsMeO_4; \quad AsMe_2O_3; \quad AsMe_3O_2; \quad AsMe_4O,$$

und diese sauerstoffhaltigen Substanzen geben mit Wasser die Verbindungen :

$AsMeO_4$, 2 HO, zweibasische Säure,
$AsMe_2O_3$, HO, einbasische Säure,
$AsMe_3O_2$, indifferente Substanz,
$AsMe_4O$, HO, starke, einem Alkali vergleichbare Base.

Während die hier als erstes Glied der Reihe stehende Sauerstoffverbindung den Character einer starken Säure zeigt, verhält sich das letzte Glied in der Art alkalisch, dafs es mit den stärksten Basen wetteifern kann.

Der Stickstoff ist wie das Arsen fähig, nach fünf ganz bestimmten Zusammensetzungsverhältnissen Verbindungen zu bilden, welche sich in folgender Weise formuliren lassen :

NX; NX_2; NX_3; NX_4; NX_5.

Man kennt die diesen fünf Verhältnissen entsprechenden Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs, unter welchen sowohl in theoretischer als in practischer Beziehung die dem Sättigungsverhältnifs entsprechende, NO_5, die wichtigste ist. Ersetzt man in diesen Verbindungen einen Theil des in ihnen enthaltenen Sauerstoffs durch äquivalente Mengen Chlor, so erhält man die chlorsalpetrige Säure und Chlorsalpetersäure, deren ganz der des Phosphoroxychlorids oder der Chlorschwefelsäure vergleichbare Constitution vollkommen der der salpetrigen Säure oder der Untersalpetersäure, als deren Derivate jene Verbindungen zu betrachten sind, entspricht.

Entgegen dem bezüglich der Verbindungen des Stickstoffs mit Sauerstoff Beobachteten hat man bis jetzt nur Eine Verbindung des Stickstoffs mit Wasserstoff isoliren können. Das Ammoniak NH_3 entspricht dem allgemeineren Ausdruck NX_3 und ist bemerkenswerth in der Beziehung, wie in ihm ein oder mehrere Aequivalente Wasserstoff durch eine gleiche Zahl von Moleculen unzerlegbarer Substanzen oder mehr oder weniger complicirt zusammengesetzter Atomgruppen ersetzt werden können. Das mit basischen Eigenschaften ausgestattete Ammoniak wird bei solchen Substitutionen Basen entstehen lassen, wenn sein Wasserstoffgehalt ganz oder theilweise durch ähnlich functionirende Körper ersetzt wird, während es neutrale oder selbst saure Verbindungen entstehen lassen kann, wenn der Wasserstoff durch sich ihm entgegengesetzt verhaltende Körper ersetzt wird. Ist der an die Stelle von Wasserstoff tretende Körper z. B. Methyl, Aethyl, Amyl, Phenyl u. s. w., so erhält man Producte, welche nicht nur bezüglich der Zusammensetzung den vollständigsten Parallelis-

mus zeigen, sondern deren chemisches Verhalten auch dem des Ammoniaks so entspricht, dafs die chemische Geschichte dieser so verschiedenartigen Verbindungen sich von der des Ammoniaks selbst ableitet; es ist diefs leicht einzusehen, da der chemische Character der genannten Kohlenwasserstoffe dem des Wasserstoffs sehr ähnlich ist, und besondere Beachtung verdient noch der Umstand, dafs die Alkalinität der in dieser Weise entstandenen substituirten Basen um so stärker ist, je mehr Wasserstoffatome im Ammoniak durch Methyl, Aethyl u. s. w. vertreten sind. Diese Resultate treten noch schlagender hervor, wenn man die durch ähnliche Substitutionen sich von dem Phosphorwasserstoff ableitenden Substanzen betrachtet. Das Trimethylphosphin PMe_3 und das Triäthylphosphin PAe_3 haben in der That das Vermögen, sich mit den verschiedenen Säuren zu vereinigen, während der Phosphorwasserstoff selbst sich nur mit der Jodwasserstoffsäure vereinigt und zwar zu einer so wenig beständigen Verbindung, dafs dieselbe schon durch Berührung mit Wasser zerstört wird.

Wenn es bisher noch nicht gelungen ist, aus Stickstoff und Wasserstoff eine der Salpetersäure correspondirende Verbindung, nämlich NH_5, zu erhalten, so kennt man doch wenigstens eine grofse Anzahl von Substanzen, die nach dem Typus dieser Verbindung zusammengesetzt sind und sich durch die allgemeine Formel NH_4Y repräsentiren lassen. So vereinigt sich das trockene Ammoniakgas nach Art einer grofsen Zahl von Kohlenwasserstoffen direct nach gleichen Volumen mit Chlorwasserstoffgas, Bromwasserstoffgas, Jodwasserstoffgas u. a. unter Bildung von Verbindungen, die sich der eben angegebenen allgemeinen Formel unterordnen, nämlich NH_4Cl, NH_4Br, NH_4J u. s. w., — Verbindungen, in welchen einige Chemiker mit Ampère die Existenz eines Radicals NH_4 annehmen, welches man indefs ungeachtet aller in dieser Richtung angestellten Versuche

nicht isoliren konnte und dessen Bildung bei dem Zusammentreten von Chlorwasserstoff und Ammoniak sich auch wohl nicht annehmen läfst, da vernünftiger Weise nicht ein Ueberwinden der so mächtigen Verwandtschaft zwischen Chlor und Wasserstoff durch die schwache Neigung, die das Ammoniak zur Verbindung mit Wasserstoff haben mag, vorausgesetzt werden kann. Weit einfacher ist es, anzunehmen, dafs bei dem Zusammentreten der genannten beiden Gase eine eigenthümliche Gruppirung der Atome sich herstellt, die dem Typus NX_5 und dem Sättigungsverhältnifs, nach welchem der Stickstoff noch Verbindungen bilden kann, entspricht.

Es verhält sich ebenso mit den Derivaten des Ammoniaks, welche unter den Benennungen Trimethylamin, Triäthylamin und Triamylamin bekannt und entsprechend den Formeln NMe_3, NAe_3 und NAm_3 zusammengesetzt sind; dieselben können sich mit MeCl, AeCl und AmCl vereinigen, um Verbindungen derselben Ordnung zu bilden, in welchen man ohne triftigere Gründe neue, von dem Ammonium derivirende Radicale annehmen müfste, die bis jetzt eben so wenig wie das Ammonium selbst isolirt worden sind. Ist es nicht einfacher anzunehmen, dafs der Stickstoff wie die mit ihm in dieselbe Gruppe gehörenden Elemente fähig ist verschiedene bestimmte Verbindungen zu bilden, deren Grenze durch das Sättigungsverhältnifs NX_5 gegeben ist? So lange dieses Sättigungsverhältnifs nicht erreicht ist, kann man einem niedrigeren Glied der Verbindungsreihe noch eins oder mehrere Aequivalente des schon in ihm enthaltenen anderen Bestandtheils oder einer davon verschiedenen Substanz zufügen, bis jenes Sättigungsverhältnifs hergestellt ist. Ist das Glied, um dessen Betrachtung es sich handelt, fähig, gewisse Körper unter Bildung bestimmter Verbindungen aufnehmen und aus diesen Verbindungen unter gewissen Umständen wieder unversehrt abgeschieden werden zu können, so wird sich jenes

Glied einem unzerlegbaren Körper ähnlich verhalten, es werden sich interessante und eine aufmerksame Untersuchung verdienende Beziehungen ergeben, die aber, wie man wohl gestehen mufs, bei weitem mehr formal hervortreten als wesentlich existiren.

Sollte man einmal, und diefs ist nicht unwahrscheinlich, das Verbindungsglied NH_4 isoliren, so dürfte dieser Körper vermuthlich, ähnlich wie das Methyl und das Aethyl, bei der Einwirkung von Chlor oder Brom Substitutionsproducte und nicht dem Chlorkalium oder dem Bromnatrium entsprechende Chlor- oder Bromverbindungen bilden.

Wenn das Ammoniak nicht direct 2 Aeq. Sauerstoff, Chlor, Brom u. s. w. aufnimmt, um dem Typus NX_5 angehörige Verbindungen zu bilden, und wenn seine eben genannten Derivate (Trimethylamin u. a.) sich ebenso verhalten, so beruht dieses einerseits auf dem so entschieden hervortretenden alkalischen Character dieser Substanzen, andererseits auf der grofsen Verwandtschaft des Chlors und des Broms zum Wasserstoff und auf dem schwachen Verbindungsbestreben des Stickstoffs. Anders verhalten sich die entsprechenden Verbindungen des Phosphors und des Arsens; die Producte PMe_3, PAe_3, $AsMe_3$ und $AsAe_3$ können in der That 2 Aeq. Sauerstoff, Schwefel oder Chlor aufnehmen. So finden Verschiedenheiten zwischen dem Stickstoff und den mit ihm in dieselbe Gruppe gehörigen Elementen statt, so grofs auch die Analogien sind, welche diese Körper unter einander verbinden.

Da die Metalle mit Sauerstoff, Chlor, Schwefel u. a. Verbindungen nach bestimmten Verhältnissen eingehen, so liefs sich mit Grund erwarten, dafs sie auch ähnliche Verbindungen mit Methyl, Aethyl u. s. w. bilden. Frankland's schöne Untersuchungen haben das Zinkmethyl und das Zinkäthyl kennen gelehrt, welch beide Verbindungen dem Verhältnifs ZnX entsprechend zusammengesetzt und zum Ausgangspunkt

für die Erkenntnifs einer Reihe der interessantesten chemischen Vorgänge geworden sind. Die neueren Untersuchungen Wanklyn's haben uns gelehrt, dafs auch die Alkalimetalle ähnliche Verbindungen bilden können; aber diese sind so wenig beständig, dafs man sie bis jetzt nur in Verbindung mit Zinkmethyl oder Zinkäthyl kennt. Mit Wasser zusammengebracht bedingen alle diese Producte sofort die Zersetzung desselben unter Bildung von Metalloxyden und von Methyl- oder Aethylwasserstoff, was leicht zu begreifen ist wenn man daran denkt, dafs diese verschiedenen Producte nach dem Sättigungsverhältnifs der darin enthaltenen Metalle zusammengesetzt sind und Bestandtheile enthalten, die mit grofser Affinität zu den Elementen des Wassers begabt sind und somit geneigt sein müssen, es, indem sie sich selbst von einander trennen, zu zersetzen. Das Zinkäthyl kann eben so wenig wie die Aethylverbindungen der Alkalimetalle als Radical functioniren, da alle diese Verbindungen nach dem Verhältnifs, welches für die darin enthaltenen Metalle das ihrer beständigsten Verbindungen ist, zusammengesetzt sind.

Es war von Interesse, aufzusuchen, ob alle Metalle der Bildung ähnlicher Verbindungen fähig sind. Ich habe mich dessen versichert, dafs eine grofse Zahl derselben die Eigenschaft besitzt, in verschlossenen Gefäfsen auf Jodmethyl und Jodäthyl bei Temperaturen, die zwischen 120 und 200° variiren, einzuwirken. Unter gewissen Umständen erhält man freie Aethylverbindungen, wie z. B. bei Anwendung von Magnesium; unter anderen Umständen und namentlich bei Anwendung von Zinn, erhält man bald freie Aethylverbindungen, bald Verbindungen der letzteren mit Jod. Im Verlauf meiner Arbeit konnte ich die Richtigkeit der Mehrzahl der Angaben meiner Vorgänger bestätigen, ich habe das Glück gehabt einige neue Thatsachen festzustellen, und ich habe mich namentlich bemüht, die Constitution dieser merkwürdigen Verbindungen an

die der so gut bekannten Verbindungen anzuschliefsen, welche die betreffenden Metalle mit Sauerstoff, Chlor und den analogen Elementen bilden.

Einwirkung des Magnesiums auf Jodäthyl und Jodmethyl.

Magnesiumäthyl. — Da das Magnesium wie das ihm in so vielen Beziehungen ähnliche Zink nur nach dem Einen Verhältnisse MgX beständige Verbindungen zu bilden scheint, so liefs sich auch erwarten, dafs es mit Aethyl und mit Methyl nur Eine Verbindung eingehe, was auch meine Versuche vollkommen bestätigt haben.

Bringt man Magnesiumfeile in ein langes enges und sehr starkes, am einen Ende geschlossenes Glasrohr und setzt einige Cubikcentimeter Jodäthyl hinzu, so geht alsbald lebhafte Einwirkung vor sich, die sich in einer beträchtlichen Temperaturerhöhung kund giebt. Durch Begiefsen des Rohres mit kaltem Wasser mäfsigt man diese Einwirkung, und sobald das Rohr wieder die Temperatur der Umgebung angenommen hat, schmilzt man es zu; dann erhitzt man es in einem Oelbade während einiger Stunden auf 120 bis 130°. Man findet dann in dem Rohr eine weifse feste Masse, bestehend aus Jodmagnesium, unverändert gebliebenem Jodäthyl und endlich einer farblosen, sehr flüchtigen, stark und lauchartig riechenden, an der Luft sich entzündenden und Wasser mit Heftigkeit zersetzenden Flüssigkeit.

Um die letztere Flüssigkeit aus dem in den Röhren enthaltenen Rohproducte zu gewinnen, bringt man dieses in eine kleine zuvor mit einem indifferenten Gase (z. B. Wasserstoff) gefüllte Retorte und erhitzt die letztere langsam. Die neue flüssige Verbindung geht dann zugleich mit Jodäthyl über, während das Jodmagnesium rückständig bleibt. Durch wiederholte vorsichtige Rectification des Destillats läfst sich die entzündliche Flüssigkeit von dem überschüssig ange-

wendeten Jodäthyl trennen. Erstere ergab bei der Analyse folgende Zusammensetzung :

	gefunden	berechnet		
Kohlenstoff	54,54	C_4	24	58,53
Wasserstoff	11,42	H_5	5	12,19
Magnesium	—	Mg	12	29,28
			41	100,00.

Dafs bei dieser Analyse der Kohlenstoff- und der Wasserstoffgehalt zu klein gefunden wurden, hat darin seinen Grund, dafs dem Präparat noch eine kleine Menge Jodäthyl beigemischt war, welches ganz zu beseitigen kaum möglich ist, wenn man nicht mit gröfseren Mengen Substanz arbeitet, als ich es thun konnte (es standen mir nur wenige Gramme Magnesium zur Verfügung). Ich habe indessen die Flüssigkeit, von welcher ein Theil das eben angegebene Resultat ergab, noch einmal in einem Strome von Wasserstoffgas destillirt, unter Beseitigung des zuerst Uebergehenden, und in diesem Destillat 55,20 pC. Kohlenstoff und 11,50 pC. Wasserstoff gefunden. Auch hier war also der Kohlenstoff- und der Wasserstoffgehalt noch zu klein; aber das Verhalten dieses Products gegen Wasser, seine Bildungsweise und die so deutlichen Analogien mit dem Zinkäthyl, die es zeigt, können keinen Zweifel über die ihm beizulegende Formel lassen. Es correspondirt der Magnesia und enthält an der Stelle des Sauerstoffs in der letzteren Aethyl.

Das Jodmethyl verhält sich gegen das Magnesium dem Jodäthyl ganz entsprechend; die Einwirkung ist lebhaft, Temperaturerhöhung tritt ein und man beobachtet hier wie im vorstehend beschriebenen Falle die Bildung einer weifsen Substanz, aus welcher durch Destillation unverändert gebliebenes Jodmethyl und eine leicht bewegliche stark riechende, an der Luft sich entzündende und das Wasser sofort unter

Entwicklung von Sumpfgas und Ausscheidung von Magnesia zersetzende Flüssigkeit erhalten werden kann.

Bei der Einwirkung des Magnesiums auf Jodäthyl wird eine grofse Menge Gas frei. Diefs ist theilweise durch Brom absorbirbar, unter Bildung von Bromäthylen. Der Theil des Gases, welchen Brom nicht absorbirt, läfst sich mindestens theilweise bei der durch Mengung von gepulvertem Eis und krystallisirtem Chlorcalcium hervorgebrachten niedrigen Temperatur zu einer Flüssigkeit verdichten; man könnte hiernach, unter Erinnerung an Frankland's Beobachtungen, die Anwesenheit des Kohlenwasserstoffs C_8H_{10} vermuthen.

Die Einwirkung des Magnesiums auf Jodäthyl ist somit ganz der des Zinks vergleichbar und läfst sich durch entsprechende Formeln ausdrücken :

$$C_4H_5J + 2 Mg = C_4H_5Mg + MgJ;$$
$$2 C_4H_5J + 2 Mg = 2 MgJ + C_8H_{10};$$
$$C_8H_{10} = C_4H_4 + C_4H_6.$$

Einwirkung des Aluminiums auf Jodäthyl und Jodmethyl.

Aluminiumäthyl. — Das Aluminium übt in der Kälte keine Einwirkung auf Jodäthyl aus; bei 100° zeigt sich deutliche Einwirkung; erhält man das Gemenge beider Substanzen in zugeschmolzenen Glasröhren während 24 Stunden bei 130°, so ist die Einwirkung vollendet. Dicke weifse Dämpfe zeigen sich anfangs, das Metall verschwindet allmälig, und zuletzt erhält man eine zähe Flüssigkeit, welche an der Luft reichliche Dämpfe ausstöfst. Ich habe den Inhalt der Röhren in eine mit Wasserstoffgas gefüllte Retorte zusammengegossen und der Destillation unterworfen. Die in der Vorlage sich verdichtende Flüssigkeit ist farblos, durchdringend und unangenehm, etwas an verändertes Terpentinöl erinnernd riechend. Sie raucht stark an der Luft und zersetzt das Wasser rasch und explosionsartig unter Bildung von Thonerde und Jod-

wasserstoff und Entwicklung eines mit blafsblauer Flamme brennenden Gases. Sie siedet zwischen 340 und 350°. Diese Flüssigkeit enthält Aluminium, Jod, und Kohlenstoff und Wasserstoff im Verhältnisse wie im Aethyl. Die Zusammensetzung ergab sich entsprechend der Formel $C_{12}H_{15}Al_4J_8 = Al_2J_3, Al_2(C_4H_5)_3$;

	gefunden				berechnet	
Kohlenstoff	14,29	14,43		C_{12}	72,0	13,78
Wasserstoff	2,92	2,97		H_{15}	15,0	2,86
Aluminium	10,53			Al_4	54,4	10,38
Jod	73,21	72,58	72,87	J_8	381,0	72,98
					522,4	100,00.

Läfst man diese Flüssigkeit tropfenweise in einen mit Chlor- oder Sauerstoffgas gefüllten Kolben fallen, so entzündet sie sich sofort und brennt mit violetter Flamme.

Diese Verbindung gehört demselben Typus wie die Thonerde an; sie läfst sich als aus 1 Aeq. Jodaluminium und 1 Aeq. Aluminiumäthyl bestehend betrachten.

Zinkäthyl wirkt lebhaft auf diese Flüssigkeit ein; es bildet sich Jodzink zugleich mit einer sehr entzündlichen Flüssigkeit, welche vermuthlich *Aluminiumäthyl* ist.

Das Jodmethyl verhält sich gegen das Aluminium in derselben Weise wie das Jodäthyl; man erhält eine farblose, Aluminium, Jod und die Elemente des Methyls enthaltende Flüssigkeit. Letztere brennt ebenso an der Luft, wie die ihr homologe Aethylverbindung, und zersetzt das Wasser rasch unter Bildung von Methylwasserstoff.

Das Beryllium wirkt gleichfalls auf das Jodäthyl bei dem Erhitzen in zugeschmolzenen Röhren ein. Man erhält auf diese Art ein festes Product, welches bei der Destillation eine Flüssigkeit giebt, die das Wasser rasch unter Entwicklung eines brennbaren Gases zersetzt. Die Einwirkung des Berylliums scheint der des Aluminiums analog zu sein; doch konnte

ich erstere, aus Mangel an Material, nicht genauer untersuchen.

Einwirkung des reinen Zinns auf Jodäthyl.

Zinn in Form dünner Blättchen wird, wenn mit Jodäthyl in zugeschmolzenen Röhren auf 140 bis 150° erhitzt, rasch angegriffen. Die Einwirkung beider Substanzen vollendet sich selbst schon im Wasserbade, dann aber nur im Verlaufe viel längerer Zeit. Sie geht auch, wie diefs Frankland gezeigt hat, bei gewöhnlicher Temperatur unter dem Einflusse des Sonnenlichtes vor sich.

Erhitzt man beide Substanzen, unter Anwendung von $2^1/_2$ bis 3 Th. Jodäthyl auf 1 Th. Zinn, im Oelbade auf 150°, so ist die Einwirkung innerhalb 20 bis höchstens 30 Stunden vollendet. Nach dem Erkalten der Röhren findet man in ihnen zweierlei Producte, nämlich eine weifse in langen stark glänzenden Nadeln krystallisirte Substanz, und eine gelbliche leicht bewegliche Flüssigkeit; das Zinn ist gänzlich verschwunden. Man giefst die Flüssigkeit von den Krystallen vorsichtig ab; aus ihr setzen sich bei ruhigem Stehen noch Krystalle ab, die mit den zuerst ausgeschiedenen identisch sind und mit ihnen vereinigt werden. Dann destillirt man die Flüssigkeit vorsichtig aus einer Glasretorte mit eingesenktem Thermometer.

Die Flüssigkeit beginnt bei 72 bis 75° zu sieden, wo unverändertes Jodäthyl übergeht. Bald steigt das Thermometer bis 230° und bleibt hier einen Augenblick stationär. Bei dieser Temperatur geht eine amberfarbige Flüssigkeit von heftig-reizendem Geruch über; dann steigt das Thermometer rasch bis 245°, wo es nun stationär bleibt. Die bei der letzteren Temperatur übergehende Flüssigkeit erstarrt bei dem Erkalten vollständig zu einer weifsen, aus Krystallnadeln bestehenden Masse. In der Retorte bleibt nur eine geringe

Menge eines röthlichen krystallinischen, aus Jodzinn bestehenden Rückstands.

Die schon in den Röhren gebildeten und die aus der abgegossenen Flüssigkeit nachher noch abgesetzten Krystalle lösen sich in reichlicher Menge, namentlich in der Wärme, in gewöhnlichem Alkohol und scheiden sich bei dem Verdunsten der Lösung in Form schöner farbloser, leicht zerreiblicher Prismen aus, die nach dem Auspressen zwischen Fliefspapier und Umkrystallisiren ganz geruchlos sind, während sie, wenn ihnen noch von der öligen Substanz anhaftet, diesen stechenden Rettiggeruch haben, welcher im Halse reizt und Thränen hervorruft. Diese Krystalle schmelzen bei 42° zu einer farblosen klaren, zwischen 245 und 246° siedenden Flüssigkeit. Sie lösen sich, selbst in der Kälte, leicht in Aether. Sie sind wenig löslich in kaltem Wasser, lösen sich aber bei der Siedehitze desselben darin in erheblicher Menge.

Eine alkoholische Lösung dieser Krystalle wird durch schwefelsaures, salpetersaures, essigsaures u. s. w. Silberoxyd sofort unter Bildung von Jodsilber und des entsprechenden Stannäthyloxydsalzes zersetzt; diese letzteren Salze krystallisiren mit Leichtigkeit. Ammoniak zersetzt die alkoholische Lösung der Krystalle unter Hervorbringung eines weifsen amorphen, aus Stannäthyloxyd bestehenden Niederschlages, welcher sich in einem Ueberschusse des Fällungsmittels nicht wieder auflöst. Oxalsäure und oxalsaure Salze bringen in der alkoholischen Lösung der Krystalle weifse Niederschläge hervor. Cyansilber zersetzt diese alkoholische Lösung gleichfalls; es bildet sich Jodsilber und eine Jodcyanverbindung des Stannäthyls, die in dem Alkohol gelöst bleibt und bei dem Verdunsten desselben in krystallinisch aussehenden Krusten abgesetzt wird.

Erhitzt man das Jodstannäthyl mit etwa seinem gleichen Gewichte Jod in zugeschmolzenen Röhren, so wird es voll-

ständig zersetzt, rothes Jodzinn entsteht und Jodäthyl wird gleichzeitig gebildet, entsprechend der Gleichung : $C_4H_5SnJ + 2\,J = SnJ_2 + C_4H_5J$.

Die Analyse der farblosen prismatischen Krystalle, welche durch mehrfaches Umkrystallisiren gereinigt waren, ergab Zahlen, die mit der Formel C_4H_5SnJ stimmen :

	Gefunden				Berechnet		
Kohlenstoff		10,86	10,96		C_4	24,0	11,16
Wasserstoff		2,47	2,44		H_5	5,0	2,32
Jod	59,17	59,02	59,00	59,01	Sn	59,0	27,45
Zinn		—			J	127,0	59,07
						215,0	100,00.

Es hat sich somit bei der Einwirkung des Zinns auf Jodäthyl die krystallisirbare Jodverbindung eines aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Zinn bestehenden Radicals ausgeschieden, welches ich als Stannäthyl bezeichnen werde und das mittelst electropositiverer Metalle ausgeschieden werden kann.

Einwirkung einer Reihe Legirungen von Zinn und Natrium auf Jodäthyl.

Nachdem ich untersucht hatte, welches die Einwirkung von reinem Zinn auf Jodäthyl in geschlossenen Gefäfsen bei Temperaturen bis zu 150° ist, wollte ich noch die Einwirkung einer Reihe von Legirungen aus Zinn und Natrium auf diese Aetherart untersuchen, von welcher man durch Wurtz' Versuche weifs, dafs sie durch reines Natrium zu Jodnatrium und einem Kohlenwasserstoff C_8H_{10} zersetzt wird, den man mit Unrecht als das Radical der von dem Alkohol sich ableitenden ätherartigen Verbindungen betrachtet und als Aethyl bezeichnet. Da so bekannt war, wie das Zinn und das Natrium einzeln auf das Jodäthyl wirken, so bot es Interesse zu untersuchen, wie sich die aus diesen beiden Metallen zu-

sammengesetzten Legirungen verhalten, deren Zusammensetzungsverhältnifs ich innerhalb sehr weiter Grenzen variiren liefs.

Ich habe zuerst eine Legirung aus 98 Th. Zinn und 2 Th. Natrium dargestellt. Diese Legirung besitzt noch eine gewisse Hämmerbarkeit, zerbröckelt indefs doch bei wiederholtem Stofsen oder Schlagen. Zerkleinert mit Jodäthyl übergossen zeigt sie keine Temperaturerhöhung und scheint sie überhaupt in der Kälte nicht auf dasselbe einzuwirken. Aber bei dem Erhitzen in zugeschmolzenen Röhren findet bei 115 bis 120° kräftige Einwirkung statt, und bei 130° vervollständigt sich dieselbe innerhalb 20 bis 25 Stunden. Man erhält hierbei, wie bei der Anwendung von reinem Zinn, eine grofse Menge krystallisirtes Jod-Stannäthyl, aber die Menge des sich bildenden an Senföl erinnernd riechenden Oeles ist weit beträchtlicher; auf dieses Oel komme ich weiter unten zurück. Für das krystallisirte Product habe ich nicht nur alle die Eigenschaften des Jod-Stannäthyls constatirt, sondern auch seine Identität mit dem letzteren durch die Analyse festgestellt; seine Zusammensetzung ergab sich :

	Gefunden		Berechnet		
Kohlenstoff	10,98		C_4	24	11,16
Wasserstoff	2,45		H_5	5	2,32
Jod	58,87	58,92	J	127	59,07
Zinn	—		Sn	59	27,45
				215	100,00.

Eine 95 pC. Zinn und 5 pC. Natrium enthaltende Legirung, die sich schon leicht zu Pulver zerreiben läfst, wird durch Jodäthyl nicht sofort in der Kälte angegriffen, aber bei längerem Zusammenstehen beider Substanzen verändert sich die Legirung. Die Einwirkung geht viel rascher vor sich, wenn man die das Gemenge beider Substanzen enthaltende Röhre im Wasserbade erwärmt. Bei 130° vollendet sich die

Einwirkung im Verlauf einiger Stunden; auch hierbei bildet sich krystallisirtes Jod-Stannäthyl, aber die Menge des zugleich entstehenden flüchtigen senfölartig riechenden Oeles ist wieder erheblich vergröfsert. Dafs das krystallisirte Product Jod-Stannäthyl ist, wurde wiederum durch die Analyse festgestellt, welche 11,19 pC. Kohlenstoff, 2,40 Wasserstoff und 59,02 Jod ergab.

Das wie Senföl riechende ölartige Product gab mir bei sorgfältiger Rectification zwei Flüssigkeiten, nämlich eine farblose, ätherartig riechende und gegen 75° siedende, und eine sehr stark riechende, zwischen 230 und 240° siedende; aufserdem zuletzt Krystalle von Jod-Stannäthyl. Ich habe die gegen 75° siedende Flüssigkeit nicht analysirt, da sie nach allen ihren Eigenschaften als Jodäthyl zu erkennen war. Der Siedepunkt der stark riechenden Flüssigkeit liegt nach zwei oder drei Rectificationen zwischen 234 und 236°; diese Flüssigkeit ist eine Verbindung nach bestimmten Verhältnissen, deren Analyse zur Formel $Sn_2(C_4H_5)_3J$ führt :

	Gefunden			Berechnet	
Kohlenstoff	21,17		C_{12}	72	21,68
Wasserstoff	4,57		H_{15}	15	4,52
Jod	38,14	38,32	J	127	38,25
Zinn	—		Sn_2	118	35,55
				332	100,00.

Diese Flüssigkeit ist somit die Jodverbindung eines dem Zinnsesquioxyd Sn_2O_3 entsprechenden Radicals $Sn_2(C_4H_5)_3$. Ich komme unten auf die speciellere Angabe der Eigenschaften dieses Körpers und der Art, wie Reagentien auf ihn einwirken, zurück.

Eine aus 92 pC. Zinn und 8 pC. Natrium bestehende Verbindung, welche sich leicht im Mörser zerkleinern läfst, wird auch noch nicht durch Jodäthyl unmittelbar angegriffen. Aber nach einigen Augenblicken wird Wärme

frei und der so durchdringende Geruch des Jod-Sesquistannäthyls macht sich bemerklich. Ich habe das vollständig erkaltete Gemenge beider Substanzen in dicke Glasröhren eingeschmolzen und diese während 24 Stunden auf 140° erhitzt. Bei dem Oeffnen von zwei Röhren entwich nur eine unerhebliche Menge Gas, aber die dritte, obwohl sie ganz denselben Umständen ausgesetzt war, explodirte dabei. Die in den Röhren enthaltene Flüssigkeit wurde mit derjenigen, die sich bei dem Behandeln des festen Rückstandes in denselben mit Aether ergab, vereinigt. Bei dem Eindunsten dieser Flüssigkeit im Wasserbad blieb ein klarer amberfarbiger flüssiger Rückstand, bei dessen Rectification das Sieden gegen 200° eintrat und der gröfsere Theil zwischen 235 und 245° überging. Diese letztere Portion setzte Krystalle ab, die nach dem Auspressen zwischen Fliefspapier und 2- bis 3maligem Umkrystallisiren farb- und geruchlose, stark glänzende, schmelzbare und constant zwischen 245 und 248° siedende Prismen bildeten; die Analyse wie die äufseren Eigenschaften erwiesen dieses Product identisch mit Jod-Stannäthyl (gefunden wurden darin 11,03 pC. Kohlenstoff, 2,48 Wasserstoff, 59,05 u. 59,17 Jod). Die gegen 200° übergegangene Portion, welche sich bei der beschriebenen Operation in reichlicher Menge bildete, wurde nochmals rectificirt und nun das zwischen 235 und 238° Uebergehende besonders aufgesammelt; schon der Geruch, der Siedepunkt und die äufseren Eigenschaften liefsen dieses Product mit genügender Bestimmtheit als Jod-Sesquistannäthyl erkennen, und jeder Zweifel in dieser Beziehung wurde durch die Analyse beseitigt, welche 21,54 pC. Kohlenstoff, 4,55 Wasserstoff und 38,09 Jod ergab.

Eine aus 90 Th. Zinn und 10 Th. Natrium bestehende Legirung wird schon in der Kälte durch Jodäthyl lebhaft angegriffen, und man bemerkt wie im vorhergehenden Falle

die Bildung der nach Senföl riechenden flüchtigen Flüssigkeit. So wie auf weiteren Zusatz von Jodäthyl keine Einwirkung in der Kälte mehr eintritt, bringt man das pulverförmige Gemenge in verschliefsbare Röhren, setzt noch so viel Jodäthyl hinzu dafs die Masse wie ein dünner Brei wird, schmilzt dann die Röhren zu und erhitzt sie im Oelbad während 24 Stunden auf 140°. Nach dem Erkalten der Röhren behandelt man ihren Inhalt mit wasserfreiem Aether so lange dieser etwas aufnimmt; bei dem Eindunsten dieses ätherischen Auszuges im Wasserbade bleibt als Rückstand das gelbliche unerträglich riechende Oel, von welchem schon im Vorhergehenden die Rede war, und über diesem eine zähflüssige dunklere Schichte. Das gelbe Oel ergab nach dem Reinigen durch Waschen mit Wasser, Trocknen durch Zusammenstellen mit wasserfreiem Chlorcalcium und Rectificiren eine schwach-amberfarbige, zwischen 235 und 238° siedende Flüssigkeit, die auch nach der Analyse wieder aus Jod-Sesquistannäthyl bestand (gefunden wurden 21,25 pC. Kohlenstoff, 4,44 Wasserstoff, 38,26 u. 38,20 Jod).

Bringt man Jodäthyl mit einer aus 88 Th. Zinn und 12 Th. Natrium bestehenden Legirung (diese ist krystallinisch und gleich nach dem Giefsen silberweifs) zusammen, so zeigt sich 5 bis höchstens 10 Minuten nachher eine lebhafte Einwirkung unter starker Temperaturerhöhung; natürlich mufs, wie in den vorhergehenden Fällen, die Legirung gepulvert angewendet werden. Sowie die Wärmeentwickelung vorüber ist, wird das Pulver mit so viel Jodäthyl, dafs ein dünner Brei entsteht, in Röhren eingeschmolzen, und diese werden während 18 bis 20 Stunden im Oelbade auf 125 bis höchstens 130° erhitzt. Werden die Röhren nach dem Erkalten geöffnet, so entweicht meistens nur wenig Gas; man behandelt dann den gelblichbraunen, den characteristischen starken Geruch zeigenden Inhalt derselben mit rectificirtem Aether, filtrirt

den ätherischen Auszug, und dampft das Filtrat nach Zusatz von $^1/_6$ bis $^1/_8$ seines Volums an gewöhnlichem Alkohol im Wasserbade ein; es scheidet sich nach dem Verdunsten des Aethers ein kaum gefärbtes Oel ab, dessen Menge noch zunimmt, wenn man der alkoholischen Flüssigkeit etwas Wasser zusetzt. Ueber diesem Oel, welches einen stechenden unerträglichen, in hohem Grade an Rettig und Senf erinnernden Geruch besitzt, schwimmt eine zähe orangegelbe Substanz, in welcher sich einige farblose Nadeln unterscheiden lassen; letztere lösen sich leicht in siedendem Alkohol und scheiden sich bei dem Verdunsten dieser Lösung in der Form von Prismen mit allen Eigenschaften des Jod-Stannäthyls ab. — Wird der Rückstand, welcher bei dem Behandeln des Inhalts der Röhren mit Aether bleibt, mit Alkohol behandelt, so löst sich in diesem ein Product, das sich bei dem Verdunsten dieser Lösung in schönen farblosen Nadeln mit allen Eigenschaften des Jod-Stannäthyls ausscheidet, übrigens unter diesen Umständen sich nur in äufserst kleiner Menge bildet. — Die kaum gefärbte ölige Substanz, deren Geruch an den des Senfs erinnert, ist eine zwischen 230 und 235° siedende Jodverbindung; sie erstarrt in einem Bade aus fester Kohlensäure und Aether rasch zu einer aus Krystallnadeln bestehenden farblosen Masse. Diese Substanz, welche das Hauptproduct der eben beschriebenen Operation ist, wurde durch die Analyse wieder als identisch mit dem Jod-Sesquistannäthyl nachgewiesen (gefunden wurden 21,38 u. 21,43 pC. Kohlenstoff, 4,54 u. 4,49 Wasserstoff und 38,25 u. 38,13 Jod).

Ich habe endlich auch Jodäthyl auf eine aus 80 Th. Zinn und 20 Th. Natrium bestehende Legirung (diese ist schön weifs, aus faserigen Krystallen bestehend, leicht zerreiblich) einwirken lassen. Die fein gepulverte Legirung wurde in eine Glasretorte gebracht, deren Hals mit einer zweifachtubulirten, durch Begiefsen mit kaltem Wasser kühl zu hal-

tenden Vorlage verbunden war; dann wurde so viel Jodäthyl zugesetzt, dafs das Gemenge einen dünnen Brei bildete. Alsbald nach dem Zusammenbringen beider Substanzen trat lebhafte Einwirkung ein, das überschüssige Jodäthyl destillirte über, während in der Retorte ein stark riechender trockener pulveriger Rückstand blieb. Letzterer wurde mit einer kleinen Menge Jodäthyl in starke Glasröhren eingeschmolzen, welche während 12 Stunden auf 120° erhitzt wurden. Bei dem Oeffnen der Röhren entwich manchmal nur eine Spur Gas, manchmal eine so grofse Menge, dafs das Entweichen des Gases explosionsartig war. — Der Inhalt der Röhren bildete eine etwas grünliche schwarze Masse von sehr starkem, sofort zu Thränen und zum Niefsen reizendem Geruch. Diese pulverige Masse wurde sofort in Kolben gebracht, die mit rectificirtem Aether gefüllt wurden, und nach 24stündigem Digeriren wurde die Flüssigkeit in ein vorher mit Kohlensäuregas gefülltes Gefäfs filtrirt. So wurde eine gelbliche Flüssigkeit erhalten, die bei ruhigem Stehen in einem verschlossenen Gefäfse eine flockige weifse Masse absetzte, welche durch Chlorwasserstoffsäure unter Aufbrausen und Ausscheidung eines klaren, kaum gefärbten, im höchsten Grade durchdringend riechenden Oeles zersetzt wird.

Die von diesen Flocken durch Filtriren getrennte ätherische Flüssigkeit wurde der Destillation unterworfen, bis etwa nur $^1/_8$ des ursprünglichen Volums rückständig war; der hierbei übergegangene Aether wurde zur Verwendung bei einer neuen Operation bei Seite gestellt. Aus der rückständigen Flüssigkeit setzte sich Nichts ab. Aber als sie mit ihrem halben Volum an gewöhnlichem Alkohol versetzt weiter eingedampft wurde, schied sich bald ein klares gelbliches Oel aus, über welchem eine farblose etwas zähe Flüssigkeit schwamm.

Das gelbliche Oel ist in gewöhnlichem Alkohol fast unlöslich. Bei der Rectification kam es bei 170 bis 175° ins Sieden; der Siedepunkt stieg allmälig. Gegen das Ende der Destillation trübte sich die Flüssigkeit stark, dicke weifse Dämpfe zeigten sich und metallisches Zinn schied sich in Form einer geschmolzenen Masse aus. Dasselbe gelbliche Oel zeigt, wenn mit schwachem Alkohol gewaschen bis es an denselben Nichts mehr abgiebt, und dann während einiger Zeit im Oelbade bei 175 bis 180° erhalten bis sich Nichts mehr verflüchtigt, eine constante Zusammensetzung, wie ich durch die Untersuchung der von verschiedenen Darstellungen herrührenden Präparate aufser Zweifel stellte. Setzt man ihm Stückchen Jod zu, so erhitzt sich die Flüssigkeit, ohne dafs sich ein Gas entwickelt, und zugleich tritt der stechende Geruch des Jod-Sesquistannäthyls auf.

Das von der vorhergehenden Rectification herrührende rohe Oel liefs ich mit geschmolzenem Chlorcalcium zusammenstehen und rectificirte es dann abermals. Sehr wenig ging gegen 180° über, dann stieg das Thermometer ziemlich rasch gegen 240° und blieb hier während einiger Zeit stationär; dann stieg es wieder allmälig bis 280°, und die letzten Tropfen gingen zwischen 280 und 290° über. Bei dieser zweiten Rectification schied sich noch eine kleine Menge Zinn aus. Die beiden Portionen übergegangener Flüssigkeit waren farblos und ganz klar.

Die zähe Flüssigkeit, welche über dem gelblichen Oele schwamm, wurde im Wasserbad etwa auf die Hälfte ihres ursprünglichen Volums eingeengt; als sie dann mit dem zweifachen Volume Wasser versetzt wurde, schied sich ein schwach gefärbtes, wenig flüssiges, einem fetten Oele ähnlich sehendes Liquidum aus. Nach mehrstündigem Erhitzen im Wasserbad und nachherigem Stehenlassen im leeren Raume war dieses ganz klar. Sein Geruch erinnert an den

des Schimmels; es wird bei dem Erhitzen vollständig zersetzt unter Ausscheidung von Zinn und Verflüchtigung einer farblosen leicht beweglichen ölartigen Flüssigkeit, die man durch nochmalige Rectification reinigt; letztere ätherartig riechende Flüssigkeit ist Nichts anderes, als das in neuester Zeit durch Frankland und Buckton untersuchte *Distannäthyl.* Das dicke Oel, aus welchem es entsteht, ist *Stannäthyl* $Sn(C_4H_5)$, wie diefs die folgenden Analysen nachweisen :

	Gefunden				Berechnet		
Kohlenstoff	27,03	27,37	27,27	27,43	C_4	24	27,27
Wasserstoff	5,70	5,86	5,75	5,79	H_5	5	5,68
Zinn	—	—	—	—	Sn	59	67,05
						88	100,00.

Dafs das klare, ätherartig riechende, bei 180⁰ siedende Oel, welches sich bei der Zersetzung des vorhergehenden Productes durch die Wärme bildet, identisch ist mit dem Distannäthyl $Sn(C_4H_5)_2$, das von Frankland und von Buckton durch Einwirkung des Jod-Stannäthyls auf Zinkäthyl erhalten wurde, zeigen folgende Analysen :

	Gefunden		Berechnet		
Kohlenstoff	41,10	40,71	C_8	48	41,02
Wasserstoff	8,68	8,61	H_{10}	10	8,54
Zinn	—	—	Sn	59	50,44
				117	100,00.

Diese Substanz läfst sich weder mit Sauerstoff noch mit Chlor oder Jod direct vereinigen; sie verhält sich nicht wie ein Radical, sondern kann zwar einen Theil des in ihr enthaltenen Aethyls gegen Chlor oder Jod unter Bildung von Verbindungen, die demselben Typus angehören, austauschen, aber Nichts mehr von solchen Körpern zur Bildung von Verbindungen höherer Ordnung aufnehmen. Es geht hieraus

mit Bestimmtheit hervor, dafs das Verbindungsverhältnifs SnX_2 ein beständiges und nicht überschreitbares ist.

Das in gewöhnlichem Alkohol fast unlösliche gelbe Oel ergab die Zusammensetzung $Sn_2C_{12}H_{15}$:

	Gefunden			Berechnet		
Kohlenstoff	34,72	35,34	34,88	C_{12}	72	35,12
Wasserstoff	7,29	7,45	7,36	H_{15}	15	7,31
Zinn	—	—	—	Sn_2	118	57,57
					205	100,00.

Diese Substanz mufs als *Sesquistannäthyl* $Sn_2(C_4H_5)_3$ betrachtet werden; es vereinigt sich direct in der Kälte mit Sauerstoff, Chlor, Brom und Jod unter Bildung von Sesquistannäthyl-Verbindungen.

(Schlufs folgt im nächsten Heft.)

Zur Titrirung des Eisens;

von Dr. *R. Espenschied.*

Uebermangansaures Kali zersetzt sich mit Jodkalium bei Gegenwart von Salzsäure folgendermafsen :

$$Mn^2O^7KO + 5\,KJ + 8\,HCl = 2\,MnCl + 5\,J + 6\,KCl + 8\,HO.$$

Durch dieses Verhalten reiht sich das übermangansaure Kali den Körpern an, welche sich nach dem bekannten volumetrischen Verfahren mittelst schwefliger Säure und Jodlösung quantitativ bestimmen lassen. Es kann daher eine titrirte Jodlösung auch sehr bequem dazu benutzt werden, den Titer einer Chamäleonlösung festzustellen. Man hat zu dem Ende von letzterer nur eine Anzahl Cubikcentimeter aus der Burette in eine mit Salzsäure versetzte Jodkaliumlösung

abzutröpfeln und das dabei freigewordene, in dem überschüssigen Jodkalium gelöste Jod auf die bekannte Weise zu bestimmen.

Nennt man

A die Anzahl der angewandten CC. Chamäleonlösung,

n die Anzahl der bis zur Entfärbung der Flüssigkeit zugesetzten Mafse schwefliger Säure,

t' die Anzahl der bis zur Zerstörung der überschüssig zugesetzten schwefligen Säure erforderlichen CC. Jodlösung,

t die Anzahl der zur Zerstörung von 1 Mafs schwefliger Säure erforderlichen CC. Jodlösung,

α den Titer der Jodlösung,

f das Gewicht metallischen Eisens, welches durch 1 CC. Chamäleonlösung angezeigt wird, so ist :

$$f = \frac{10\,\mathrm{Fe}}{A\,.\,5\,\mathrm{J}}\,.\,\alpha\,(nt - t').$$

Die folgenden vergleichenden Bestimmungen zeigen den Grad von Genauigkeit, welcher sich nach diesem Verfahren erreichen läfst. Für eine und dieselbe Chamäleonlösung ergab sich $f =$

	bei directer Prüfung mit abgewogenen Eisenmengen :	beim Titriren mit Jodlösung :
	0,00735 Grm.	0,00731 Grm.
	0,00733 „	0,00737 „
	0,00735 „	0,00739 „
	0,00736 „	0,00736 „
	0,00737 „	0,00737 „
	0,00733 „	0,00737 „
im Mittel	0,00735 Grm.	0,00736 Grm.

Ausgegeben den 3. Mai 1860.

ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

CXIV. Bandes drittes Heft.

Ueber die Gleichartigkeit der Quellen der Reibungs- und Berührungselectricität;

von *H. Buff.*

Es scheint eine unter den Physikern sehr allgemein verbreitete Ansicht zu sein, dafs der Reibungsprocefs nicht sowohl ein Hülfsmittel sei, Electricität zu schöpfen, so wie z. B. die Pumpe ein Hülfsmittel ist, Wasser aus einer Quelle zu ziehen, sondern dafs er ganz eigentlich die Quelle selbst der sogenannten Reibungselectricität bilde.

Reibung ist jedoch nur das Aeufsere, unmittelbar in die Sinne fallende eines Vorgangs, der wesentlich darin besteht, dafs die in Berührung tretenden Theilchen beider reibenden Oberflächen in einen Bewegungszustand gerathen, der sich nach beiden Seiten hin auch in das Innere fortpflanzt.

Diese von der Reibung abhängigen Schwingungen der Massentheilchen wären demnach das Bedingende für die Erzeugung der beiden electrischen Zustände. In dieser Auffassungsweise, wenn auch an und für sich nicht unberechtigt, bleibt gleichwohl ein sehr wichtiger Umstand ganz und gar unerledigt; er bezieht sich auf die Richtung der electrischen Ausscheidung, die in der Regel keineswegs etwas

Unbestimmbares oder Zufälliges ist. Man erkennt sogleich, dafs neben der Reibung noch ein anderer Einflufs in Wirksamkeit gelangen mufs. Es ist die Verschiedenartigkeit in der Beschaffenheit der reibenden Flächen.

In physikalischen Werken, in welchen die Electricitätserzeugung durch Reibung ausführlicher abgehandelt wird, findet man zwar die Behauptung ausgesprochen : dafs jede Reibung, selbst zwischen gleichartigen Körperflächen, auf diesen entgegengesetzte Electricitäten entwickle. Zur Stütze dieser Behauptung werden zahlreiche Erfahrungen mitgetheilt und Versuche beschrieben. Ich habe viele derselben wiederholt und die angeführten Resultate im Allgemeinen bestätigt gefunden. Allein ich überzeugte mich auch, dafs die electrische Beschaffenheit, die ein Körper durch Reiben gewinnt, fast ausschliefslich von der Beschaffenheit seiner äufsersten Oberfläche abhängt, so wie dafs die Reinigung und Reinerhaltung anscheinend gleichartiger Oberflächen eine sehr schwierig zu lösende und in vollkommenem Grade vielleicht gar nicht ausführbare Aufgabe ist.

Die Beschreibung einiger dieser Versuche wird deutlich machen, wie wenig zulässig es ist, diejenige Gleichartigkeit des Oberflächenzustandes, welche hier in Betracht kommt, nach dem äufseren Ansehen zu beurtheilen.

Wenn man ein noch reines Paar lederne Handschuhe, genügend trocken, um Electricität eine kurze Zeit zurückhalten zu können, an einander reibt, so wird man trotz der anscheinend vollkommenen Gleichartigkeit beider geriebenen Körper fast immer mehr oder weniger grofse Spuren ausgeschiedener Electricitäten bei ihnen entdecken können. Bei näherer Untersuchung wird man aber meistens bemerken, dafs der eine die gewonnene Electricität rascher wieder verliert, als der andere, und folglich ein besserer Leiter ist. Gerade dieser empfing durch die Reibung + E, und zwar regelmäfsig, so

oft der Versuch wiederholt wurde. Als man ihn aber auf den Ofen brachte und nachdem er schärfer ausgetrocknet war mit dem andern, den man nicht weiter getrocknet hatte, von Neuem rieb, so zeigte sich eine Umkehrung in der Richtung der Ausscheidung, die dann eben so beharrlich sich lange Zeit erhielt. Sehr geringe Unterschiede des lufttrockenen Zustandes bedingten also diese Verschiedenheit im electrischen Verhalten. Handschuhe aus verschiedenen Paaren gewählt zeigten bei anscheinend äufserer Gleichartigkeit häufig Verschiedenheiten in ihrem electrischen Verhalten, die sich durch schärferes Austrocknen nicht umkehren liefsen. Beim Reiben mit Metallen verhielt sich jeder Einzelne so ziemlich unveränderlich, wiewohl nicht jeder in gleicher Weise. Eine reine Zinkfläche erhielt von allen + E; Messing von den meisten — E. Einige, gut ausgetrocknet, ertheilten aber auch dem Messing und einer selbst dem Kupfer + E. Eine reine Platinplatte wurde von Allen ohne Ausnahme im lufttrockenen wie scharf getrockneten Zustande negativ electrisirt. Derjenige, welcher durch Reiben mit Zink, Messing oder Kupfer, diese Metalle in abnehmendem Grade positiv machte, versetzte auch alle anderen Handschuhe durch Reiben in den positiv-electrischen Zustand. Man kann mit Rücksicht auf das Vorhergehende nicht bezweifeln, dafs diefs auf Ungleichheiten in der äufseren Beschaffenheit beruhte, wenn diese Ungleichheiten auch nicht unmittelbar sich erkennen liefsen.

Seidenzeuge werden schon durch die geringe Luftbewegung während des Austrocknens electrisch. Ebenso durch Schwingen und überhaupt jede rasche Bewegung in der Luft. Sie nehmen dadurch stets den negativ-electrischen Zustand an. Diese Eigenthümlichkeit der Seidenzeuge, zumal sehr trockener, darf bei ihrem Gebrauche als Reibungsmittel nicht aufser Acht gelassen werden. Ihr Verhalten gegen Metalle gleicht dem des weichen Leders, in so fern ihre Tendenz, durch Reiben

mit Metallen negativ-electrisch zu werden, durch Austrocknen erhöht wird. Platin und Silber erhielten indessen stets — E, wie scharf getrocknet die Seide auch sein mochte, womit sie gerieben wurden. Zink, Messing und auch Kupfer wurden durch Reiben mit trockenen Seidenzeugen positiv-electrisch. Wenn jedoch die Zeuge einige Zeit bei gewöhnlicher Temperatur auf dem Tische gelegen hatten und dadurch wieder etwas Feuchtigkeit aufgesaugt haben konnten, wechselte die Richtung der Zersetzung sehr häufig, besonders beim Reiben mit Kupfer. Oft traf es sich, dafs während dieses Uebergangs aus dem scharftrockenen in den lufttrockenen Zustand durch Reiben mit Kupfer periodisch gar keine electrische Ausscheidung bewirkt werden konnte; zuweilen auch erhielt man beim Reiben der Seide über den Rand einer reinen glatten Kupferscheibe, je nachdem das Reiben bei geringem oder stärkerem Drucke geschah, — E oder + E.

Meistens fand ich während dieser Uebergangsperiode, dafs die Fähigkeit des Kupfers und Messings, + E aufzunehmen, gesteigert wurde, wenn man die Kupferfläche über eine sehr viel gröfsere Seidenfläche hingleiten liefs; dagegen konnte man mit gröfserer Wahrscheinlichkeit erwarten, dem Kupfer — E einzuprägen, wenn nur wenige Punkte der Seide die Kupferfläche streiften. Solche von der Art des Reibens abhängige Einflüsse verschwanden jedoch mehr und mehr durch das Austrocknen. Durch oberflächliche Oxydation verunreinigte Kupferplatten wurden leichter als reines Kupfer negativ-electrisch.

Auch das Pigment der Seide zeigte sich nicht ohne Einflufs; insbesondere fand ich die auch schon von Andern gemachte Erfahrung bestätigt, dafs die schwarzen Seidenzeuge mehr als anders gefärbte geeignet sind, den damit geriebenen Körpern + E zu ertheilen.

Nachdem man gefunden hatte, dafs die Seide je nach ihrem hygroscopischen Zustande und ihrer Färbung bemerkbare Verschiedenheiten in ihren electrischen Beziehungen zeigt, konnte es nicht mehr auffallen, dafs Seidenzeuge auch unter einander durch Reibung entgegengesetzte electrische Zustände annehmen. Es ist jedoch nachgewiesen, dafs Seidenzeuge selbst von unbezweifelt gleichartiger Beschaffenheit electrisch werden, wenn man dieselben in Bandform kreuzweise übereinander reibt, und zwar wird dabei immer dasjenige Band negativ-electrisch, welches der Reibung die kleinste Fläche darbietet. Wenn man nun bei diesen und ähnlichen Versuchen auch nicht geradezu voraussetzen darf, dafs chemische Verschiedenheiten von Einflufs gewesen sein konnten, so ist doch mit Sicherheit anzunehmen, dafs der mechanische Zustand an den ungleich stark geriebenen Stellen auch ungleiche Veränderungen erfahren mufste. Man braucht sich nur zu erinnern, was vorgeht, wenn eine Feile gekreuzt über eine andere gezogen wird, um einzusehen, dafs insbesondere Aenderungen in der Dichtigkeit der Oberfläche, dauernd oder vorübergehend, dabei nicht ausbleiben können. Auf eine derartige von der Art des Reibens abhängige Veränderung deutet die Regelmäfsigkeit in der Wiederkehr der Erscheinung. Dafs die eingetretene Verschiedenartigkeit aber nur von sehr geringer Bedeutung war, geht unverkennbar daraus hervor, dafs die durch die Farbe bedingte chemische Verschiedenheit über jene mechanische das Uebergewicht behauptete; wenigstens fand ich so für schwarze, graue, grüne, blaue und rothe Seidenstoffe, von welchen immer die vorhergehenden negativ-electrisch wurden, in welcher Weise sie auch mit den folgenden gerieben werden mochten.

Zwei Glasstücke, wenn auch aus derselben Spiegelscheibe geschnitten, kann man nicht als gleichartig betrachten, wenn sie nicht vor dem Gebrauche sorgfältig gereinigt worden

waren. Ein ziemlich gutes Reinigungsmittel ist : Abreiben mit Kreidepulver und Baumwolle, die man zuvor mit Weingeist befeuchtet hatte. Polirtes Spiegelglas, auf diese Art gereinigt, wurde positiv-electrisch mit allen Körpern, womit ich dasselbe gerieben habe, wie mit Metallen, Harz, Seide, Leder, Haaren, Pelz, Wollenzeug, Holz, Papier, endlich mit Stücken desselben Glases, die zuvor nicht gereinigt worden waren.

Zwei kreisförmige Scheiben, aus derselben polirten Glasplatte geschnitten, wenn man sie auf die angegebene Weise reinigte, dann in der Art an einander rieb, dafs sie dabei um ihre Mittelpunkte als Axe gedreht wurden, blieben zuweilen ganz unelectrisch. Häufiger allerdings verrieth das Goldblattelectroscop Spuren entgegengesetzter electrischer Ausscheidungen. Wiederholungen des Versuchs zeigten aber dann immer eine Beständigkeit in der Richtung der Ausscheidung, woraus auf eine Ungleichförmigkeit in der Oberflächenbeschaffenheit beider Scheiben geschlossen werden durfte. In der That gelang es zuweilen durch neue Reinigung derjenigen Scheibe, die negativ-electrisch geworden war, den Unterschied fast aufzuheben, gewöhnlich indessen wurde dadurch die Richtung der Ausscheidung umgedreht.

Wenn man zwei so weit möglich gleichartige polirte Glasscheiben nicht in der oben bezeichneten centralen Weise auf einander rieb, so wurden sie viel leichter electrisch; aber es entstanden dann häufig Kritze, die an sich schon auf eine Veränderung der Oberflächenbeschaffenheit hinweisen. Ueberdiefs liefsen sich die beiden Scheiben, wenn sie sich während der Reibung nicht gleichförmig deckten, nur schwer vor der Einwirkung von Staub und hygroscopischen Einflüssen schützen.

Wie wenig dazu gehört, die Oberfläche einer Glasscheibe bezüglich ihres electrischen Verhaltens merklich zu verändern, zeigt die folgende Erfahrung. Wenn zwei Glasplatten nach

dem Reinigen durch Reiben an einander gleichwohl electrisch wurden und jede immer denselben Zustand bei jeder veränderten Form des Reibens wieder erhielt, so bedurfte es nur, diejenige Scheibe, die positiv-electrisch geworden war, einmal anzuhauchen und, nachdem der feuchte Anflug abgedunstet war, abermals zu reiben, um das dem vorhergehenden entgegengesetzte Verhalten zu erzielen.

Dieselbe Wirkung hatte das Durchziehen durch die Flamme einer Kerze oder Weingeistlampe und selbst durch die von leuchtenden Kohlentheilchen fast freie Löthrohrflamme einer Gaslampe, wenn auch nicht die geringste Spur eines Niederschlags von Kohle oder irgend eines andern fremdartigen Stoffs auf der Glasfläche *sichtbar* geworden war. Eine wenn auch noch so geringe Verunreinigung mufste gleichwohl stattgefunden haben; denn durch Abreiben mit Baumwolle, Kreide und Weingeist konnte der frühere Zustand immer wieder hergestellt werden.

Das blofse Erwärmen eines Glasstückes, unter Umständen, wobei eine Verunreinigung seiner Oberfläche nicht stattfinden konnte, z. B. in der Kachel eines Ofens, hatte keinen merklichen Einflufs auf den electrischen Zustand, welchen dasselbe durch die Reibung mit andern reinen Glasstücken annahm.

Auch das Erwärmen über glühenden Kohlen, die nicht mehr flammten, liefs die Beschaffenheit des Glases unverändert. Selbst eine sehr starke Erhitzung blieb in diesem Falle ohne Einflufs. Diese Erfahrungen rechtfertigen die Anwendung glühender Holzkohlen als des vorzüglichsten Mittels, Glasplatten zu trocknen, ohne ihren Oberflächenzustand in irgend anderer Weise dadurch zu verändern.

Die Flammen des Weingeistes und des Gases können zu demselben Zwecke bei weitem nicht mit gleicher Sicherheit benutzt werden, auch wenn man die Glasfläche, die getrocknet werden soll, nicht direct der Flamme aussetzt. Ich habe oft-

mals bemerkt, dafs die von der Flamme unmittelbar bespülte Seite des Glases nur rascher, dafs aber zuletzt doch auch die andere Seite eine veränderte Beschaffenheit erhielt.

Wenn eine Glasscheibe wiederholt durch die Löthrohrflamme einer Gaslampe gezogen wird, kann ihr electrisches Verhalten in den mannigfaltigsten Abstufungen verändert werden, und zwar ohne dafs sich diefs durch das äufsere Ansehen verräth. So gelang es mir z. B. durch vorsichtige Behandlung eines Stückes Spiegelglas, dasselbe so vorzubereiten, dafs es durch Reiben mit Zink, Kupfer und Platin, das erstere dieser Metalle positiv-electrisch machte, mit dem zweiten gar keine durch das Goldblattelectroscop wahrnehmbare Electricität entwickelte, und das dritte negativ-electrisirte. Dergleichen Versuche lassen sich jedoch nicht oft wiederholen, weil, wie man vermuthen mufs, der unsichtbare Rufsabsatz nicht fest genug sitzt, um nicht schon während des Reibens allmälig entfernt zu werden.

Selbst Platin wird endlich positiv durch Reiben mit Glas, wenn dieses nur lange genug der Einwirkung der Flamme ausgesetzt worden war. Matt geschliffenes Glas, das man mit Salpetersäure und Baumwolle abgerieben, dann mit reinem Wasser abgespült und endlich über glühenden Kohlen vollständig getrocknet hatte, wurde durch Reiben mit Zink und anderen Metallen positiv-electrisch. Spiegelglas, das mehrmals durch eine Gasflamme gezogen worden war, gab ihm ebenfalls + E. Ich vermuthe, dafs das characteristisch-negative Verhalten des matten Glases, zum grofsen Theil wenigstens, auf der Schwierigkeit beruht, seine Oberfläche vollkommen zu reinigen und rein zu erhalten.

Aus dieser Zusammenstellung einer Reihe zum grofsen Theile schon älterer Erfahrungen tritt, wie mir scheint, mit Evidenz hervor, dafs der Reibungsprocefs als Mittel, Electricität zu entwickeln, allgemein gesprochen nur dann von

Nutzen sein kann, wenn die Bedingungen zur electrischen Ausscheidung im Voraus schon gegeben sind.

Diese Bedingungen sind : *Verschiedenheit in der chemischen Beschaffenheit* oder *im Aggregatzustande der reibenden Flächen*; in der Art jedoch, dafs der Einflufs einer mechanischen Verschiedenheit in der Regel weit zurücktritt gegen den der Verschiedenartigkeit der Stoffe.

Spuren electrischer Ausscheidungen, welche man wahrnimmt, wenn Flächen von ganz gleicher Beschaffenheit auf einander gerieben werden, beruhen auf Aenderungen des Oberflächenzustandes, welche durch den Reibungsprocefs selbst herbeigeführt werden, also auf einer Störung des Gleichgewichtes im mechanischen oder chemischen Verhalten beider reibenden Flächen.

Verschiedenartige Körper, welche, mit ebenen Flächen an einander gerieben, eine reichliche electrische Ausscheidung zulassen, zeigen bekanntlich auch dann schon Spuren entgegengesetzt electrischer Zustände, wenn man sie mit der Vorsicht auf einander legt, dafs dabei jede Art von Reibung aufs Vollkommenste ausgeschlossen bleibt, und sie dann mit derselben Vorsicht wieder von einander entfernt. Mäfsiges Andrücken vor dem Abheben ist nützlich, weil es die Zahl der Berührungspunkte vergröfsert; jedoch nicht nothwendig zur Feststellung der Thatsache. Die frei gewordenen Electricitäten lassen sich mit Hülfe des Säulenelectroscops, oder auch, wenn sie auf Leitern gesammelt sind, mit der electrischen Drehwage von Kohlrausch ganz unzweideutig nachzeigen. Man findet auf diesem Wege, dafs bei solchen Körpern, deren electrische Verschiedenheit hinlänglich grofs ist, um bezüglich der Art der Vertheilung der durch Reibung entwickelten Electricitäten im Voraus gar keinen Zweifel zu lassen, die Richtung der electrischen Ausscheidung bei der Berührung mit derjenigen bei der Reibung übereinstimmt.

Legt man z. B. eine metallischreine Zinkplatte an isolirender Handhabe auf einen Streifen weichen Leders oder auf ein seidenes Tuch und hebt dieselbe entweder sogleich oder auch später wieder ab, so wird sie mit + E behaftet erscheinen. Eine Platinplatte auf dieselbe Weise behandelt erhält — E. Für Kupfer läfst sich das Resultat der Berührung nicht mit gleicher Sicherheit vorausbestimmen, und auch das Verhalten des Zinks kann ungewifs werden, wenn man die Berührungsfläche nicht zuvor, etwa durch Abreiben mit Smirgelpapier, gereinigt hatte.

Von einer reinen Glasplatte, ohne vorausgegangene Reibung, isolirt aufgehoben, zeigen sich alle Metalle mit — E beladen. Hatte man aber zuvor die Glasfläche durch Bespülung mit einer Gasflamme verunreinigt, so wird je nach der Stärke dieses Einflusses entweder nur das Zink, oder auch Kupfer und endlich selbst Platina, bei der bloſsen Berührung, gleich wie durch Reibung positiv-electrisch.

Es könnte scheinen, dafs die Resultate dieser Versuche dadurch an Bedeutung verlieren, dafs es schwer ausführbar ist, zwei Körperflächen ohne beginnende Reibung in Berührung zu bringen. Gewifs müfste sich indefs eine etwaige Einwirkung zufälliger Reibung nach einiger Zeit von selbst verlieren. Man hebe daher die aufgelegte Metallplatte erst nach einigen Minuten, oder nach einer Viertelstunde, oder noch später von dem Glase ab : immer wird man sie mit Electricität behaftet finden; nur auf die Stärke der Ladung könnte die Verzögerung des Abhebens einen Einflufs haben.

Es giebt Glassorten, insbesondere natronhaltige Gläser, deren Leitungsvermögen hinter dem des lufttrockenen Papiers kaum zurücksteht. Eine derartige Glasscheibe auf die oben beschriebene Weise gereinigt, oder auch mit einem zarten, unsichtbaren Anflug von Kohle bedeckt, verhielt sich gegen

Metalle bei Berührung und Reibung in ganz ähnlicher Weise, wie die am besten isolirende Glasplatte.

Eine sehr dünne Scheibe von englischem Glas, auf beiden Seiten mit Zinkfolie von 50 QC. Fläche überzogen und in den Schliefsungsbogen einer Electrisirmaschine gebracht, liefs keine Spannung des Conductors von hinreichender Stärke aufkommen, um direct mit dem Goldblattelectrometer gemessen werden zu können. Die Ladung, die sie dabei aufnahm, erzeugte bei der Entladung keinen fühlbaren Nervenreiz und gab keinen bei Tage sichtbaren Funken, obschon sie einen mit dem Galvanometer nachweisbaren Entladungsstrom entwickeln konnte.

Der Strom einer Bunsen'schen Kette von nur wenigen, ja nur von zwei Paaren, wurde durch Einschaltung dieser belegten Scheibe nicht ganz unterbrochen.

Solche dünne Glasscheiben sind demnach durchdringlich für Electricität von äufserst geringer Spannung. Immerhin lassen sie sich durch Reibung mit Metallen noch sehr merklich electrisch machen und zeigen dann dieselbe Richtung der electrischen Ausscheidung auch bei der blofsen Berührung mit Metallen.

Ich bemerke noch, dafs auch das lufttrockene Papier, obschon es die Electricität leitet, doch ein hinlänglich schlechter Leiter ist, um durch Reiben mit Metallen, insbesondere mit Zink, ziemlich stark electrisch werden zu können.

Weifses glattes und reines Schreibpapier gerieben mit Zink und Kupfer wurde negativ electrisch und machte die reine Metallfläche positiv. Platin auf demselben Papier gerieben nahm — E und gab dem Papier + E.

Die Wirkung war in allen Fällen dann am stärksten, wenn die ebene reine Metallfläche über die noch ungebrauchte Papierfläche an isolirender Handhabe rasch hinglitt und un-

mittelbar mit dem Aufhören der Reibung abgehoben wurde. Liefs man sie auf der Papierfläche stehen, so verlor sich der gröfste Theil der erhaltenen Ladung nach wenigen Secunden. Gleichwohl fand sich nach einer Minute bei jeder der gebrauchten Platten noch hinreichend, um eine wahrnehmbare Diverganz der Goldblättchen bewirken zu können. Auf dem Zink mehr als auf dem Kupfer, auf diesem mehr als auf dem Platin.

Die blofse Berührung, bei möglichstem Ausschlusse jeder Reibung, gab Ladungen von gleicher Richtung, obwohl von geringerer Stärke. Durch Wiederholung der Berührung und jedesmalige Uebertragung der ausgeschiedenen Electricität auf die Platte des Bennet'schen Electrometers fand man, dafs die Ladungen des Zinks die des Kupfers um mehr als das Doppelte übertrafen; die des Platins waren geringer als die des Kupfers, aber negativ, wie bei der Reibung.

Von dem bedeutenden Uebergewichte des Zinks überzeugte ich mich noch durch einige Versuche mit der Drehwage von Kohlrausch. Die horizontal schwebende Nadel dieses Electrometers hängt bekanntlich an einem langen sehr feinen Glasfaden, dessen unteres Ende in einem 2 Zoll langen Schellackfaden übergeht. Sie besitzt dadurch bei vortrefflicher Isolirung eine überraschend grofse Enpfindlichkeit. Die Einrichtung war so getroffen, dafs die Nadel, wenn frei von Electricität, sich gerade an den Bügel anlehnte. Mittelst eines nach Aufsen geführten isolirten Platindrahtes wurden Bügel und Nadel gleichzeitig mit Electricität behaftet. Die Nadel mufste sich dadurch um eine Anzahl Grade vom Bügel entfernen.

Die zu prüfenden Metallscheiben, an isolirenden Handhaben gehalten, wurden auf reines weifses Schreibpapier gelegt, mäfsig angedrückt, nach zwei Minuten abgehoben und mit dem Platindraht einen Augenblick in Berührung ge-

setzt. Eine Zinkscheibe von 4 Centimeter Durchmesser, frisch gereinigt, bewirkte auf diese Weise im Mittel von fünf Versuchen einen festen Ausschlag von 28°,6. Die kleinste bleibende Ablenkung war 27°, die gröfste 31°.

Eine Messingscheibe von gleicher Gröfse konnte, ebenfalls im Mittel von fünf Versuchen, die zwischen 16 bis 21° schwankten, nur 18°,6 Ablenkung bewirken, eine Kupferscheibe nur 15°. Dieselbe Zinkscheibe wie vorher, von reiner glatter Kupferfläche abgehoben, erzeugte einen mittleren Ausschlag von 30°.

Wenn in allen Fällen eine der Reibung ähnliche Einwirkung die Ursache dieser electrischen Ausscheidungen war, so sieht man nicht, was sowohl bei dem Papier wie bei dem gut leitenden Glase die getrennten Electricitäten hindern konnte, nach eingetretener Ruhe vollständig wieder zu einander überzutreten, insofern man nur einige Zeit dazu gestattete. Allein wie lange man auch warten mochte, die abgehobenen Metallplatten hatten stets eine gewisse Menge Electricität zurückgehalten.

Da das unvollkommene Leitungsvermögen der einen oder anderen der in Berührung getretenen Flächen die Bewegung der Electricität wohl verzögern, aber schliefslich nicht verhindern konnte, so mufste offenbar noch ein anderes, auch nach dem Wiedereintritte der Ruhe fortdauernd thätiges Hindernifs des Uebergangs vorhanden sein, dessen Einflufs erst mit dem Aufhören der Berührung erlosch.

Für das Dasein einer solchen, mit der Berührung *irgend verschiedenartiger Stoffe* eintretenden und andauernden electromotorischen Thätigkeit spricht aber auch die innere Wahrscheinlichkeit, denn nachdem ihre Existenz beim Contacte von guten Leitern der Electricität als unzweifelhaft dargethan ist, würde nicht ihr Auftreten, sondern ihr Ausbleiben beim Contacte schlecht leitender Körper unter einander oder mit

Leitern überraschen müssen; zumal seitdem man weifs, dafs unvollkommenes Leitungsvermögen jedenfalls bei vielen Körpern keine eigentlich wesentliche, sondern mit der Temperatur veränderliche Eigenschaft ist.

Ich betrachte sonach als erwiesen, *dafs in allen Fällen bestimmt ausgeprägter Verschiedenartigkeit zweier Körper, der Electricitätsentwickelung durch Reibung des einen derselben mit dem andern, eine von der Reibung unabhängige electromotorische Thätigkeit vorausgeht, welche im Augenblicke des Contactes zur Wirksamkeit kommt, die Trennung der Electricitäten einleitet und die Richtung ihrer Ausscheidung bedingt.*

Die Reibung vervielfältigt die Berührungspunkte und begünstigt zugleich in schlechten Leitern ein tieferes Eingreifen der electromotorischen Wirksamkeit. Der Einflufs der Reibung beschränkt sich bekanntlich nicht auf die äufserste Oberfläche des geriebenen Körpers. Legt man mehrere dünne Schichten eines Nichtleiters, z. B. Scheiben von Schellack oder Glas auf einander, reibt dann die oberste derselben, so werden gleichwohl auch die darunter liegenden in abnehmendem Grade electrisch. An jeder einzelnen entdeckt man beide electrische Zustände, und zwar auf der oberen, der geriebenen Fläche zugewendeten Seite die gleichartige, auf der unteren Seite die ungleichartige; so jedoch, dafs die gleichartige sich in allen Scheiben im Uebergewichte befindet *).

Es ist wohl keine gewagte Voraussetzung, dafs dieser Inductionseffect die ganze Masse des geriebenen Körpers durchdringen, in einer Folge unendlich dünner Schichten aber, die der äufsersten Oberfläche zunächst liegen, sich am stärksten entwickeln mufs.

---

*) Diese Annalen XLI, 133.

Auf diese Weise läfst sich durch Reibung eines Nichtleiters die Anhäufung freier Electricität weit hinaus über diejenige Grenze steigern, welche durch die electromotorische Kraft auch ohne Mitwirkung der Reibung gegeben ist.

Die so gewonnenen entgegengesetzten Electricitäten werden jedoch erst nach der Trennung der geriebenen Flächen benutzbar. Sind dagegen die beiden in Berührung getretenen Körper Leiter, so lassen sich die getrennten Electricitäten in der Richtung der Ausscheidung ableiten, und der dadurch entstehende Verlust wird bei Fortdauer des Contactes, d. h. bei fortdauernder electromotorischer Thätigkeit, immer wieder ersetzt.

Ein Körper, der wie das Glas durch Reiben electrisch gemacht werden kann und doch zugleich ein merkliches Leitungsvermögen durch seine Masse besitzt, bietet daher ein sehr wichtiges Hülfsmittel, die Richtungen der electrischen Ausscheidung bei der Reibung und beim Contacte (und zwar im letzteren Falle völlig unabhängig von irgend zufälligen Einflüssen der Reibung) zu vergleichen.

Eine sehr dünne, auf beiden Seiten eben geschliffene Glasscheibe, wurde auf der einen Seite mit einer dünnen Lage Schellackfirnifs überzogen, und mit dieser Fläche auf die obere, ebenfalls gefirnifste Fläche einer Metallplatte gelegt; sie bildete auf diese Weise die Deckelplatte eines Condensators. Die obere, sorgfältig rein erhaltene Fläche des Glases wurde mit einer reinen Metallplatte bedeckt; endlich beide Metallplatten metallisch leitend verbunden. Diese Verbindung konnte nach einiger Zeit unterbrochen und nach Abhebung der Glasplatte sammt Metallbelegung die etwa eingetretene Ladung mittelst des Säulenelectroscops geprüft werden.

Waren nun beide Metallplatten gleichartig, z. B. beide Zink, oder Kupfer, oder Platin, so hätte, wenn das Glas

keinen anderen Einflufs hatte, als den einer Verdickung der isolirenden Schicht, gar keine Ladung erfolgen dürfen. So war es aber nicht; die untere Condensatorplatte empfing stets eine negative Ladung, wie oft auch der Versuch, ohne die obere Metallplatte von dem Glase zu entfernen, also mit Ausschlufs jeder Art von Reibung, wiederholt werden mochte. Das Maximum der Ladung trat indessen nicht sogleich ein, sondern erforderte einige Zeit.

Es wurde nun eine ganz reine, sehr dünne, leitende Glasscheibe auf der einen Seite mit Zink, auf der andern mit Kupfer oder Platin belegt, und die eine dieser Belegungen mit der oberen, die andere mit der unteren Platte eines Messingcondensators verbunden. Letzterer wurde dadurch geladen, und zwar erhielt die mit dem Zink in Berührung stehende Condensatorplatte — E. Hieraus folgt, dafs die Summe der Erregungen, des Glases mit Zink und des Zinks mit Messing, welche nach gleicher Richtung gehen, gröfser ist, als die Erregung zwischen Glas und Messing. Diefs wäre unmöglich, wenn das Glas eine Stellung in der Spannungsreihe einnähme. Die Einwirkung des Messings auf Glas überwiegt gleichwohl diejenige des Zinks auf Glas. Die Ablenkungen, welche kleine Scheiben beider Metalle, von 4 Centimeter Durchmesser, nach dem Abheben von reiner Glasfläche in der Drehwage bewirkten, verhielten sich wie $28^0 : 21^0$.

Wenn die beiden Condensatorplatten verschiedenartig waren, z. B. Zink und Kupfer wie die Belegungen des Glases, und wenn man dann Zink mit Zink, Kupfer mit Kupfer verband, so wurde der Condensator, zwar nicht mit gleicher Stärke, aber in gleicher Richtung geladen, wie bei unmittelbarer metallischer Verbindung seiner Platten. Die Erregung zwischen Kupfer und Glas überwog also diejenige des Zinks mit Glas. Dasselbe wurde bezüglich des Platins zu Zink

gefunden und bestätigte sich auch durch Versuche an der Drehwage.

Es war nicht denkbar, dafs Feuchtigkeit an der Oberfläche des Glases bei diesen Ladungsphänomenen mitgewirkt haben konnte, weil sie dann gerade die entgegengesetzte Richtung hätten haben müssen. Die electrische Bewegung mufste also durch die Masse des Glases gegangen sein und ihre Richtung war die Folge des Unterschiedes der gleichzeitigen Einwirkungen beider Metalle auf das Glas.

Da dieser Unterschied, was seine Richtung betrifft, der electrischen Einwirkung beider Metalle auf einander entgegengesetzt ist, so läfst sich aus einer Combination mehrerer Elemente von dieser Art nur ein langsames Anwachsen der electrischen Kraft erwarten. Doch kann man, wie ich *) schon bei einer früheren Gelegenheit gezeigt habe, aus Kupfer (oder Platin), Zink und Glas allerdings eine electrische Säule aufbauen, deren Verhalten dem der Zamboni'schen Säule am nächsten kommt, und deren Ladungen, nach erfolgter Entladung, ohne Aenderung der Richtung, sich um so rascher wieder erneuern, je stärker man die Säule erwärmt hat.

Wenn eine dünne Glasscheibe *auf der einen Seite* durch Einwirkung der Gasflamme in dem Grade verändert war, dafs sie dem Zink durch Reiben + E ertheilte, und wenn man dann beide Seiten dieses Glases mit Zinkfolie bedeckte, so konnte durch diese Combination der Condensator vergleichungsweise ziemlich stark geladen werden, indem beide Erregungen nach gleicher Richtung, nämlich von der reinen Glasfläche, durch die Glasmasse gingen und daher sich verstärkten. Von 10 solchen Paaren erhielt der Condensator bei gewöhnlicher Temperatur eine hinlänglich starke Ladung,

---

*) Diese Annalen XC, 257.

um die Pendel des Bennet'schen Electroscops 6 bis 8 Linien auseinander zu treiben. Die Kraft dieser kleinen Säule behauptete sich Monate hindurch unverändert.

Alle diese Versuche vereinigen sich, zu beweisen, dafs Glas, bei genügender Leitfähigkeit, als Glied einer Volta'schen Kette benutzt, durch Berührung seiner Oberfläche mit einem Metalle, die beiden Electricitäten nach derselben Richtung ausscheidet, wie durch Reibung mit demselben Körper.

Die Rolle, welche das Papier übernimmt, sowohl als Leiter, wie als selbstständiger Erreger, unterscheidet sich von der des Glases im festen Zustande. Papier, ganz ausgetrocknet, isolirt nicht weniger gut als Harz. Das Leitungsvermögen des Papiers im gewöhnlichen lufttrockenen Zustande ist an seinen Wassergehalt geknüpft. Die Leitung der Electricität durch die Papiermasse mufs folglich von Wasserzersetzung begleitet sein.

Wenn man sich einen Condensator aus zwei Scheiben Zink und Kupfer bildet, die mit gefirnifsten Flächen auf einander gelegt werden; wenn man dann die Verbindung beider Metalle durch einen Streifen Papier vermittelt, so wird das Zink mit — E, das Kupfer mit + E geladen, d. h. gerade umgekehrt, als bei directer Verbindung beider Metalle. Diese Richtung der electrischen Ausscheidung ist offenbar eine Folge des Unterschiedes der Einwirkungen von Kupfer und Zink auf Papier.

Nun wird sowohl das eine wie das andere dieser Metalle bei der Berührung mit Papier positiv electrisch erregt; die Erregung des Zinks ist aber entschieden im Uebergewicht. Man hätte daher erwarten können, dafs sich dieses Uebergewicht auch bei der Ladung des Condensators geltend machen müsse; dann aber hätte letztere in gleicher Richtung wie bei directer Verbindung des Zinks mit Kupfer geschehen müssen.

Bedenkt man jedoch, dafs die Bewegung der Electricität durch das Papier von dessen Wassergehalt abhängig, also von Wasserzersetzung begleitet ist, so wird es begreiflich, dafs eine Einwirkung des Zinks, vorzugsweise auf den Sauerstoff des Wassers (im Papier), der electrischen Ausscheidung vorhergehen mufste, und dafs dadurch zugleich die Richtung der letzteren bedingt wurde; nämlich eine Bewegung der positiven Electricität vom Zink durch das Wasser des Papiers zum Kupfer.

So erklärt es sich, dafs der Zinkplatte des Condensators vom Papier — E zugeführt wurde, während gleichwohl eine von Papier isolirt abgehobene Zinkscheibe mit + E beladen erscheint.

Allerdings wirkt auch das Kupfer vorherrschend auf den electronegativen Bestandtheil der leitenden Papiermasse, jedoch mit geringerer Stärke als das Zink, daher das letztere bei dem Ladungsphänomene das Uebergewicht hatte.

Eine reine Kupferscheibe an isolirender Handhabe auf reines Papier gelegt, mäfsig angedrückt und wieder abgehoben erscheint immer positiv electrisch. Wenn aber die Rückseite des Papiers mit einer Zinkscheibe bedeckt und letztere mit dem Kupfer durch einen Drahtbogen in leitende Verbindung gesetzt wird, so empfängt die Kupferscheibe nach kurzer Zeit eine negative Ladung, die sich dann, sobald man sie isolirt abhebt, nachweisen läfst. Die Zinkscheibe behauptet gleichzeitig stets eine positive Ladung.

Dieser Versuch, der sich so oft man will wiederholen läfst, kann zunächst vielleicht nur als ein Beweis gelten, dafs Kupfer durch Berührung mit Zink negativ electrisch geworden war, und dafs das Papier zwischen beiden Platten als unvollkommener Leiter bis zu einem gewissen Grade die Anhäufung beider Fluida begünstigte. Wäre jedoch der Einflufs des Papiers hierauf beschränkt, so würde die negative

Ladung, welche das Kupfer durch Berührung mit dem Zink gewonnen hatte, nach Unterbrechung dieser Verbindung sehr rasch wieder verschwinden und die ursprünglich zwischen Kupfer und Papier stattfindende Einwirkung sich wieder herstellen müssen. Diefs ist jedoch nicht der Fall; die negative Ladung des Kupfers erhält sich im Gegentheile noch lange Zeit, wenn man die Kupferscheibe, ohne leitende Verbindung mit dem Zink, auf der Papierfläche ruhen läfst. Sie verschwindet aber sogleich und kann selbst in die entgegengesetzte übergehen, wenn man die Kupferscheibe nach Aufhebung des Contactes stärker anprefst als zuvor und dadurch Papiertheile damit in Berührung bringt, die noch nicht unter die Einwirkung des Stroms gelangt waren. Selbst ableitende Berührung des Kupfers, so lange es auf der Papierfläche ruht, vermag ihm die vom Zink empfangene Ladung nicht ganz zu entziehen, wenn der Einflufs des Contactes einige Zeit gedauert hatte.

Endlich bemerkt man, dafs der Versuch nur dann leicht und mit Sicherheit gelingt, wenn man dem Papier eine sehr reine Zinkfläche darbietet. Nur dann empfängt das Kupfer die negative Ladung fast gleichzeitig mit der Schliefsung der Kette.

Offenbar hatten sich in dem Augenblicke, da diese Schliefsung erfolgte, die das electrische Fluidum leitenden Bestandtheile des Papiers nach der Richtung der Zersetzung geordnet, und da die Sauerstoffatome, oder allgemein gesprochen die electronegativen Elemente, überwiegend vom Zink angezogen worden, mufsten sich die Wasserstoffatome gegen die Kupferfläche wenden. Es trat an den Berührungsstellen des Papiers mit den Metallen diejenige Erscheinung ein, welche bei einer geschlossenen hydroelectrischen Kette Polarisation genannt wird. Das Kupfer war durch Wasserstoff, das Zink durch Sauerstoff polarisirt worden. Wäre es

möglich, bei einer gewöhnlichen, durch Wasser geschlossenen Zink-Kupferkette die beiden Metalle mit reiner und trockener Oberfläche von der Flüssigkeit abzuheben, so würden sie, gleich wie in dem oben beschriebenen Versuche, das Zink mit + E, das Kupfer mit — E beladen erscheinen.

Hatte man, um die Berührungspunkte zu vermehren und das Leitungsvermögen zu vergröfsern, das Papier auf der einen oder anderen Metallplatte mit Gummi aufgezogen, so liefs sich die electrische Bewegung mittelst eines empfindlichen Galvanometers nachweisen. Dieser Strom war stets von abnehmender Stärke, so wie es das Eintreten der Polarisation erheischt. Die blofs aufgelegte, d. h. an dem Papier nicht festhängende Platte, erschien nach dem Abheben wenn es Zink war mit + E beladen, wenn es Kupfer war mit — E, also ganz wie nach dem Früheren vorauszusehen war.

Wenn Glas auf beiden Seiten mit Quecksilber belegt zu einer dem Siedepunkte des Quecksilbers nahen Temperatur gebracht wird, so erweicht es hinlänglich, um unter dem Einflusse des electrischen Stromes Spuren von Zersetzung zu erfahren. Es zeigt dann eine Polarisation ähnlicher Art, wie wir sie unter ähnlichen Verhältnissen bei dem lufttrockenen Papier kennen gelernt haben *).

In der vorstehenden Abhandlung habe ich die folgenden Sätze zu begründen gesucht.

1) Die electrische Ausscheidung durch Reibung setzt stets eine Verschiedenheit in der Beschaffenheit der reibenden Flächen voraus. Wenn man beim Reiben solcher Körper aneinander, die man glaubt als gleichartig betrachten zu dürfen, dennoch Spuren von Electricität erhält, so waren deren äufserste Oberflächen entweder von Anfang an nicht

*) Diese Annalen XC, 270.

von vollkommen gleicher Beschaffenheit, oder eine Verschiedenheit der Oberflächenzustände ist durch den Reibungsprocefs selbst herbeigeführt worden. In so weit solche Aenderungen sich nur auf den äufseren, mechanischen Zustand der geriebenen Flächen beziehen, wie Aenderungen der Temperatur oder der Dichtigkeit, wird der Einflufs derselben durch sehr geringe, aber unzweideutig vorhandene chemische Verschiedenheiten stets überwogen.

2) Die unter dem Namen der electromotorischen Kraft bekannte, an den Berührungsstellen zweier Leiter der Electricität auftretende electrische Ausscheidungskraft, obwohl sie bei den Leitern zuerst entdeckt worden, beschränkt sich doch nicht auf diese. Sie zeigt sich mit gleicher Beständigkeit überall, wo zwei Körper von ungleichartiger Beschaffenheit, Leiter oder Nichtleiter, in Berührung gelangen, und bewirkt stets auf dem einen eine Ausscheidung von + E auf dem andern von — E. Trennt man beide Körper, so kommen die an ihren Berührungsstellen entwickelten Fluida als freie Electricität zum Vorschein.

Die Richtung, in welcher die Ausscheidung stattfindet, bleibt bei denselben Körperflächen dieselbe, ob sie nur in Berührung traten, oder an einander gerieben wurden.

3) Bei Leitern der Electricität können die in Folge des Contacts getrennten Fluida noch während der Fortdauer der Berührung nach entgegengesetzten Seiten abgeleitet werden. Darauf beruht die Circulation der Electricität in der Volta'schen Kette.

Schlechte Leiter widersetzen sich dieser Bewegung. Dahingegen erlauben sie eine electrische Anhäufung durch den Reibungsprocefs. Der Reibungsprocefs führt einerseits zu einer Vervielfältigung der Berührungspunkte, andererseits begünstigt er ein Eindringen des Vertheilungszustandes

in die Tiefe. Die Richtung, nach welcher die Ausscheidung erfolgt, ist jedoch davon unabhängig; sie ist bedingt durch die der Verschiedenartigkeit der reibenden Stoffe entsprechende electromotorische Kraft.

Untersuchungen aus dem academischen Laboratorium in Göttingen;

Abtheilung des Prof. *H. Limpricht.*

---

44. Ueber einige Derivate des Steinöls;

von *Hermann Uelsmann.*

Die von Dr. Eisenstuck veröffentlichte Abhandlung über das Steinöl *) läfst es unentschieden, ob die Kohlenwasserstoffe desselben nach der Formel C_nH_n oder C_nH_{n+2} zusammengesetzt sind. Ihm schien die erstere Formel wahrscheinlicher und glaubte er, dafs man durch Untersuchung der mit Chlor erhaltenen Producte am leichtesten zu unzweideutigen Resultaten gelangen würde. Ich überzeugte mich ebenfalls davon, dafs durch die Analyse der reinen Kohlenwasserstoffe das angestrebte Ziel nicht zu erreichen sei, da die Differenz in der procentischen Zusammensetzung der hier in Betracht kommenden Verbindungen zu unbedeutend ist, um entscheidenden Aufschlufs über die Zusammensetzung derselben zu liefern. — Meine Versuche, die mit den von

---

*) Diese Annalen CXIII, 169.

Eisenstuck dargestellten Producten des Steinöls ausgeführt wurden, machen wieder die zweite Formel C_nH_{n+2} wahrscheinlicher, welche auch in dem Folgenden zu Grunde gelegt ist.

Angewendet wurden die Destillationsproducte, deren Siedepunkte zwischen 135 bis 140° und 140 bis 145° lagen.

I. *Siedepunkt 135 bis 140°.* — Spec. Gewicht bei 15° = 0,736.

0,192 Grm. lieferten 0,5935 Grm. Kohlensäure und 0,264 Grm. Wasser.

Berechnet für die Formel $C_{18}H_{20}$			Gefunden
C	108	84,4	84,3
H	20	15,6	15,3
	128	100,0	99,6.

1) Ballon mit Luft bei 18° = 48,104
„ „ Dampf = 48,6605
Temperatur beim Zuschmelzen = 174°
Capacität des Ballons = 228 CC.

$$\frac{0,4565 + (0,001213 \,.\, 228)}{228 \,.\, 0,000789} = 4,07 \text{ (Moleculargew. 117).}$$

2) Ballon mit Luft bei 17° = 47,5265
„ „ Dampf = 47,9310
Temperatur beim Zuschmelzen = 185°
Capacität des Ballons = 198 CC.

$$\frac{0,4045 + (0,001218 \,.\, 198)}{198 \,.\, 0,000770} = 4,24 \text{ (Moleculargew. 122).}$$

II. *Siedepunkt 140 bis 145°.* — Spec. Gewicht bei 15° = 0,7358.

1) 0,122 Grm. lieferten 0,383 Grm. Kohlensäure und 0,173 Grm. Wasser.

2) 0,184 Grm. lieferten 0,5705 Grm. Kohlensäure und 0,257 Grm. Wasser.

	Berechnet für die Formel	$C_{18}H_{20}$	Gefunden 1.	2.
C	108	84,4	85,6	84,6
H	20	15,7	15,7	15,5
	128	100,0	101,3	100,1.

Ballon mit Luft bei 16°	=	46,431
„ „ Dampf	=	46,855
Temperatur beim Zuschmelzen	=	208°
Capacität des Ballons	=	198 CC.

$$\frac{0,424 + (0,001222 \,.\, 198)}{198 \,.\, 0,000733} = 4,58 \text{ (Moleculargew. 132).}$$

Aus diesen Bestimmungen geht zur Genüge hervor, dafs beide Producte sehr annähernd der Formel $C_{18}H_{20}$ entsprechend zusammengesetzt sind.

Das letztere Product (Siedepunkt 140 bis 145°) wurde am zerstreuten Tageslicht, auf Wasser schwimmend, anhaltend mit Chlorgas behandelt, wobei Salzsäure in grofser Menge auftrat. Nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen mit Chlorcalcium wurde es der fractionirten Destillation unterworfen, und beobachtete auch ich hierbei jedesmal eine geringe Zersetzung unter Entwickelung von Salzsäure und Abscheidung von Kohle, Erscheinungen, die schon von Eisenstuck angegeben wurden. Eben so traten während der Destillationen und beim Stehen verschiedene Färbungen der Producte ein. Ganz constant siedende Destillate konnten nicht gewonnen werden, gröfsere Mengen wurden nach mehreren Destillationen zwischen 170 bis 175° und 200 bis 210° aufgefangen und, nachdem zur Entfernung der Salzsäure ein Strom trockener Luft durchgeleitet war, der Analyse unterworfen.

1) Siedepunkt 170 bis 175°.

0,25 Grm. lieferten 0,614 Grm. Kohlensäure und 0,255 Grm. Wasser.

0,382 Grm. lieferten 0,342 Grm. Chlorsilber.

0,419 „ „ 0,384 „ „

Berechnet nach der Formel $C_{18}H_{19}Cl$			Gefunden	
C	108	66,5	66,9	—
H	19	11,7	11,3	—
Cl	35,5	21,8	22,1	22,6
	162,5	100,0.		

2) Siedepunkt 200 bis 210°.

0,125 Grm. lieferten 0,2765 Grm. Kohlensäure und 0,1145 Grm. Wasser.

0,3685 Grm. lieferten 0,446 Grm. Chlorsilber.

0,3660 „ „ 0,444 „ „ (andere Bereitung.)

Berechnet nach der Formel $C_{36}H_{37}Cl_3$			Gefunden	
C	216	60,0	60,3	—
H	37	10,3	10,2	—
Cl	106,5	29,7	29,9	30,0
	359,5	100,0.		

Es wurden nun diese beiden Chlorsubstitute mit *Natrium* behandelt. Dieselben wurden zu dem Ende anhaltend mit dem Metall in einem Kolben, der mit dem Schnabel des Liebig'schen Kühlapparates verbunden war, gekocht, das Flüssige abdestillirt und dieselbe Operation noch fünfmal wiederholt.

Aus dem bei 170 bis 175° siedenden Chlorsubstitut resultirte ein wasserhelles dünnflüssiges Oel von angenehmem Geruch und mildem Geschmack, das fast vollständig zwischen 135 und 140° überdestillirte. Das spec. Gewicht bei 14° war 0,7405.

0,215 Grm. lieferten 0,6665 Grm. Kohlensäure und 0,279 Grm. Wasser.

Berechnet nach der Formel $C_{18}H_{18}$			Gefunden
C	108	85,7	84,6
H	18	14,3	14,4
	126	100,0	99,0.

Ballon mit Luft bei 17°	=	89,8495
„ „ Dampf	=	90,2515
Temperatur beim Zuschmelzen	=	190°
Capacität des Ballons	=	189 CC.

$$\frac{0{,}402 + (0{,}001218 \,.\, 189)}{189 \,.\, 0{,}000762} = 4{,}39 \text{ (Moleculargew. 128).}$$

Aus dem zwischen 200 und 210° siedenden Chlorsubstitut wurde durch Behandeln mit Natrium auf dieselbe Weise ein ganz ähnliches Oel erhalten, welches zwischen 138 und 142° überging. Es zeigte bei 14° das spec. Gew. 0,760.

0,296 Grm. lieferten 0,928 Grm. Kohlensäure und 0,380 Grm. Wasser.

Berechnet nach der Formel $C_{18}H_{18}$			Gefunden
C	108	85,7	85,5
H	18	14,3	14,2
	126	100,0	99,7.

Ballon mit Luft bei 14°	=	47,885
„ „ Dampf	=	48,452
Temperatur beim Zuschmelzen	=	195°
Capacität des Ballons	=	250 CC.

$$\frac{0{,}567 + (0{,}001231 \,.\, 250)}{250 \,.\, 0{,}000754} = 4{,}69 \text{ (Moleculargew. 137).}$$

Dafs durch die Einwirkung des Natriums auf die Chlorverbindungen Kohlenwasserstoffe der Formel C_nH_n erhalten sind, wird durch den gefundenen Wasserstoffgehalt sehr wahrscheinlich gemacht; Eisenstuck ist zu demselben Resultat gelangt. Eine einfache Formel läfst sich für diese Zersetzungen durch Natrium eben so wenig wie für einige andere Chlorüre, z. B. für die des Chlorönanthyls $C_{16}H_{15}Cl$, wobei $C_{16}H_{16}$ entsteht*), aufstellen.

---

*) Diese Annalen CIII, 85.

II. Siedepunkt 135 bis 140⁰. Spec. Gew. bei 15⁰ = 0,736.

Es wurden von diesem Oel 250 Grm. mit 860 Grm. Phosphorsuperchlorid in einem Kolben mit aufgesetztem langem Glasrohr 48 Stunden gekocht, bis beim Erkalten nichts mehr herauskrystallisirte. Das mit warmem Wasser vom Phosphorchlorür befreite Product wurde mit Chlorcalcium entwässert und fractionirt destillirt. Die hierbei eintretenden Erscheinungen waren dieselben, wie bei dem mit Chlorgas behandelten Oel. Analysirt wurde die zwischen 175 und 180⁰ siedende Verbindung, nachdem die Salzsäure durch einen Strom trockener Luft ausgetrieben war.

0,2755 Grm. lieferten 0,6255 Grm. Kohlensäure und 0,259 Grm. Wasser.

0,3905 Grm. lieferten 0,436 Grm. Chlorsilber.

C	61,9
H	10,4
Cl	27,6
	99,9.

Diese Zusammensetzung nähert sich sehr der Formel $C_{36}H_{37}Cl_3$ (siehe S. 282). — Zur Behandlung mit Natrium wurde der zwischen 165 und 180⁰ siedende Theil des Chlorproductes verwandt, und derselbe so oft über erneute Mengen Natrium rectificirt, bis dasselbe vollkommen metallischglänzend blieb. Der so gewonnene Kohlenwasserstoff siedete zwischen 135 und 140⁰, besafs bei 14⁰ das spec. Gew. 0,7405 und gab beim Glühen mit Kalk kein Chlorcalcium.

0,261 Grm. lieferten 0,815 Grm. Kohlensäure und 0,335 Grm. Wasser.

Berechnet nach der Formel $C_{18}H_{18}$			Gefunden
C	108	85,7	85,2
H	18	14,3	14,3
	126	100,0	99,5.

1) Ballon mit Luft bei 19° = 84,093
„ „ Dampf = 84,440
Temperatur beim Zuschmelzen = 205°
Capacität des Ballons = 179 CC.

$$\frac{0,347 + (0,001213 \cdot 179)}{179 \cdot 0,000738} = 4,29 \text{ (Moleculargew. 124).}$$

2) Ballon mit Luft bei 17° = 81,45
„ „ Dampf = 81,8685
Temperatur beim Zuschmelzen = 185°
Capacität des Ballons = 195 CC.

$$\frac{0,4185 + (0,001218 \cdot 195)}{0,000770 \cdot 195} = 4,38 \text{ (Moleculargew. 126).}$$

Aus diesen Resultaten folgt, dafs Phosphorchlorid auf die Kohlenwasserstoffe ganz ähnlich dem Chlorgas wirkt, indem in beiden Fällen Wasserstoff durch Chlor substituirt wird, und Natrium aus diesen Chlorsubstituten Kohlenwasserstoffe von der Formel C_nH_n abscheidet.

In der bereits oben erwähnten Abhandlung Eisenstuck's gedenkt derselbe der Einwirkung des weingeistigen Kali's auf die Chlorproducte, wobei sich sauerstoffhaltige Verbindungen bilden sollen. Da ihm die Zeit fehlte, diese Metamorphose bis zu Ende zu verfolgen, so hatte er die Veröffentlichung der Resultate unterlassen. Ich habe diesen Theil der Arbeit wieder aufgenommen, und bin dabei zu Resultaten gelangt, die ziemlich von der bisher herrschenden Ansicht über die Einwirkung der Alkalien auf gechlorte Kohlenwasserstoffe abweichen; ehe jedoch über diese Zersetzungen bestimmte Gesetze gegeben werden können, müssen dieselben Versuche mit vollkommen reinen Kohlenwasserstoffen der Reihen C_nH_n und C_nH_{n+2} wiederholt werden.

Es wurden gröfsere Mengen des zwischen 135 und 140° siedenden Steinöls mit Chlor behandelt und wieder Producte

gewonnen, deren Siedepunkt zwischen 175 und 180°, zwischen 200 und 210° und noch höher (siehe unten) lag. Es wurden in dem ersten Product in zwei Bestimmungen 21,2 pC. Chlor, im zweiten Product 28,5 pC. Chlor gefunden, ein Beweis, dafs sie die Zusammensetzung $C_{18}H_{19}Cl$ und $C_{36}H_{37}Cl_3$ besafsen.

1. Die Verbindung $C_{18}H_{19}Cl$ wurde mit dem doppelten Volum weingeistiger Kalilösung drei Tage in zugeschmolzenen Röhren im Chilisalpeterbad erhitzt, sodann der Inhalt der Röhren mit Wasser vermischt, das aufschwimmende Oel abgehoben, mit Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und der Destillation unterworfen. Der gröfste Theil siedete zwischen 130 und 135°, war vollkommen farblos und roch wie der früher mit Natrium erzeugte Kohlenwasserstoff.

1) 0,2233 Grm. lieferten 0,682 Grm. Kohlensäure und 0,288 Grm. Wasser.

2) 0,2385 Grm. lieferten 0,7285 Grm. Kohlensäure und 0,310 Grm. Wasser.

0,5335 Grm. lieferten 0,050 Grm. Chlorsilber.

Ballon mit Luft bei 19°	=	78,8090
„ „ Dampf	=	79,3785
Temperatur beim Zuschmelzen	=	200°
Capacität des Ballons	=	276 CC.

$$\frac{0{,}5695 + (0{,}001213 \,.\, 276)}{276 \,.\, 0{,}000746} = 4{,}39 \text{ (Moleculargew. 126).}$$

	1.	2.
C	83,29	83,33
H	14,23	14,44
Cl	2,34	2,34
	99,86	100,11.

Berechnet man die gefundene Menge Chlor auf die ursprüngliche Verbindung $C_{18}H_{19}Cl$ und bringt diese in Abzug, so bleibt für den Kohlenwasserstoff eine procentische Zusammensetzung, die zur Formel $C_{18}H_{18}$ führt.

	Berechnet für die Formel $C_{18}H_{18}$		Gefunden
C	108	85,7	85,3
H	18	14,3	14,7
	126	100,0.	

Die bei der Behandlung der Chlorverbindung $C_{18}H_{19}Cl$ mit weingeistigem Kali entstandenen Producte, die über 135° siedeten, wurden noch einmal 48 Stunden im Salpeterbad in Röhren eingeschlossen mit weingeistigem Kali erhitzt. Es resultirte ein Product, welches fast vollständig zwischen 145 und 150° überging, angenehm ätherisch roch und einen milden, rein öligen Geschmack besafs.

1) 0,304 Grm. lieferten 0,9182 Grm. Kohlensäure und 0,3795 Grm. Wasser.

2) 0,227 Grm. lieferten 0,681 Grm. Kohlensäure und 0,2788 Grm. Wasser.

0,451 Grm. lieferten 0,043 Grm. Chlorsilber.

	1.	2.
C	82,37	81,82
H	13,88	13,64
Cl	2,40	2,40
O	1,35	2,14
	100,00	100,00.

Berechnet man die 2,4 pC. Chlor wieder auf das Product $C_{18}H_{19}Cl$ und bringt es in Abzug, so bleibt für den Rest

C	83,9
H	14,0
O	2,1
	100,0.

In diesem Product ist also schon, wenn auch nur wenig, Sauerstoff enthalten; die Dampfdichtebestimmung ergab :

Ballon mit Luft bei 18°	=	64,558
„ „ Dampf	=	65,125
Temperatur beim Zuschmelzen	=	225°
Capacität des Ballons	=	278 CC.
Im Ballon gebliebene Luft	=	2 CC.

$$\frac{0,567 + (0,00121 \cdot 278)}{276 \cdot 0,00071} = 4,61 \text{ (Moleculargew. 133).}$$

Nimmt man an, dafs das letzte, bei 145 bis 150° siedende Product seine Entstehung einem der Verbindung $C_{18}H_{19}Cl$ beigemengten höher gechlorten Substitutionsproduct verdankt, so würde die Zersetzung der Verbindung $C_{18}H_{19}Cl$ mit weingeistigem Kali durch die Gleichung :

$$C_{18}H_{19}Cl - HCl = C_{18}H_{18}$$

versinnlicht.

2. Die Verbindung $C_{36}H_{37}Cl_3$ (Siedepunkt 200 bis 210°) wurde mit weingeistigem Kali in einem, am Schnabel des Liebig'schen Kühlapparates befestigten Kolben so lange gekocht, bis keine Abscheidung von Chlorkalium mehr bemerkbar war. Das mit Wasser abgeschiedene, gewaschene und mit Chlorcalcium getrocknete Oel siedete der Hauptmenge nach zwischen 190 und 195°.

0,212 Grm. lieferten 0,5165 Grm. Kohlensäure und 0,2085 Grm. Wasser.

0,431 Grm. lieferten 0,390 Grm. Chlorsilber.

Berechnet nach der Formel $C_{36}H_{36}Cl_2$			Gefunden
C	216	66,4	66,4
H	36	11,7	11,4
Cl	71	21,9	22,4
	323	100,0	100,2.

Die erste Einwirkung des weingeistigen Kali's erfolgt demnach nach der Gleichung :

$$C_{36}H_{37}Cl_3 - HCl = C_{36}H_{36}Cl_2.$$

Diese Verbindung $C_{36}H_{36}Cl_2$ wurde hierauf in zugeschmolzenen Röhren mit weingeistigem Kali im Salpeterbad erhitzt. Die Einwirkung ging sehr langsam vor sich, so dafs wiederholt das Oel abgeschieden und mit neuen Mengen Kalilösung erhitzt werden mufste. Analysen, die bei jedesmaligem Oeffnen mit Proben angestellt wurden, lehrten, dafs der Chlorgehalt allmälig ab-, der Sauerstoffgehalt dagegen zunahm und der Siedepunkt in demselben Mafse herunterging. Nach 130

Stunden dauernder Einwirkung schied sich kein Chlorkalium mehr aus, nichts desto weniger enthielt das Product, ein farbloses, ätherisch riechendes, zwischen 150 und 155° siedendes Oel, noch geringe Mengen Chlor.

0,1793 Grm. lieferten 0,5215 Grm. Kohlensäure und 0,2125 Grm. Wasser.

0,2765 Grm. lieferten 0,028 Grm. Chlorsilber.

C	79,3
H	13,2
Cl	2,1
O	5,4
	100,0.

Berechnet man wieder das Chlor auf die Verbindung $C_{36}H_{36}Cl_2$ und bringt diese in Abzug, so bleibt für den Rest eine Zusammensetzung, die mit der Formel $C_{36}H_{36}O_2$ übereinstimmt.

Berechnet nach der Formel $C_{36}H_{36}O_2$			Gefunden
C	216	80,6	80,6
H	36	13,4	13,2
O	16	6,0	6,2
	268	100,0	100,0.

Nach diesen Resultaten leitet sich für die Zersetzung folgende Gleichung ab :

$$C_{36}H_{36}Cl_2 + 2HO = C_{36}H_{36}O_2 + 2HCl.$$

3. Es wurde bereits oben eines Productes Erwähnung gethan, das sich aus dem bei 135 bis 140° siedenden Kohlenwasserstoff bei Einwirkung des Chlors bildete und noch über 210° siedete. Durch mehrmaliges Fractioniren wurde daraus eine bei 225 bis 230° siedende Verbindung abgeschieden und analysirt.

0,230 Grm. lieferten 0,4505 Grm. Kohlensäure und 0,1785 Grm. Wasser.

0,288 Grm. lieferten 0,444 Grm. Chlorsilber.

Berechnet nach der Formel $C_{18}H_{18}Cl_2$			Gefunden
C	108	54,83	53,4
H	18	9,13	8,6
Cl	71	36,04	38,1
	197	100,00	100,1.

Es geht aus der Analyse hervor, dafs dieser Verbindung noch ein höher gechlortes Product in geringer Menge beigemengt war; es wurde das Oel wie oben in Röhren sehr lange Zeit mit weingeistigem Kali erhitzt und als Endproduct ein farbloses, ätherisch riechendes Oel gewonnen, das zwischen 145 und 150° siedete. Die Analyse ergab folgende Zahlen :

1) 0,2375 Grm. lieferten 0,7195 Grm. Kohlensäure und 0,266 Grm. Wasser.

2) 0,2275 Grm. lieferten 0,6875 Grm. Kohlensäure und 0,2635 Grm. Wasser.

0,4175 Grm. lieferten 0,056 Grm. Chlorsilber.

	1.	2.
C	82,61	82,42
H	12,63	12,87
Cl	3,38	3,38
O	1,38	1,33
	100,00	100,00.

Ballon mit Luft bei 21°	=	56,9525
„ „ Dampf	=	57,398
Temperatur beim Zuschmelzen	=	218°
Capacität des Ballons	=	275 CC.
Im Ballon gebliebene Luft	=	15 CC.

$$\frac{0{,}4455 + (0{,}00119 \,.\, 275)}{260 \,.\, 0{,}000712} = 4{,}17 \text{ (Moleculargew. 120,5).}$$

Die 3,4 pC. Chlor auf die ursprüngliche Chlorverbindung berechnet und diese in Abzug gebracht, geben einen Rest, der nach der Formel $C_{18}H_{16}$ zusammengesetzt ist.

Berechnet nach der	Formel $C_{18}H_{16}$		Gefunden
C	108	87,1	86,6
H	16	12,9	13,4
	124	100,0	100,0.

Die Zersetzung der Verbindung $C_{18}H_{18}Cl_2$ erfolgt also beim Kochen mit weingeistigem Kali nach der Gleichung :

$$C_{18}H_{18}Cl_2 - 2\,HCl = C_{18}H_{16}.$$

Die Resultate dieser Arbeit lassen sich nun in folgenden Sätzen zusammenfassen :

1. Das Steinöl besteht aus Kohlenwasserstoffen der Formel C_nH_{n+2}.

2. Chlor und Phosphorsuperchlorid üben gleiche Einwirkung darauf aus.

3. Die dabei entstehenden Verbindungen haben die Formeln :

$$C_nH_{n+1}Cl.$$
$$C_{2n}H_{2n+1}Cl_3.$$
$$C_nH_nCl_2.$$

4. Natrium bildet aus den beiden Chlorsubstituten $C_nH_{n+1}Cl$ und $C_{2n}H_{2n+1}Cl_3$ Kohlenwasserstoffe der Formel C_nH_n.

5. Weingeistiges Kali zerlegt die Chlorverbindungen nach den Gleichungen :

1. $C_nH_{n+1}Cl - HCl = C_nH_n$.
2 a. $C_{2n}H_{2n+1}Cl_3 - HCl = C_{2n}H_{2n}Cl_2$.
2 b. $C_{2n}H_{2n}Cl_2 + 2\,HO = C_{2n}H_{2n}O_2 + 2\,HCl$.
3. $C_nH_nCl_2 - 2\,HCl = C_nH_{n-2}$.

Andeutungen ähnlicher Zersetzungen finden sich bereits in der von Limpricht veröffentlichten Abhandlung über Oenanthylchlorür*).

---

*) Diese Annalen CIII, 80.

45. Beiträge zur Kenntnifs der Chinongruppe;

von *O. Hesse.*

V. Einige physikalische Eigenschaften und ein basisches Eisensalz der Chinasäure.

Die wässerige Lösung der Chinasäure, wie ihres Calciumsalzes, dreht die Ebene des polarisirten Lichtes nach links. Diese Wirkung ist bei der krystallisirten Säure dann am stärksten, sobald die Auflösung in der Kälte stattgefunden hat; Erwärmen oder Kochen der Lösung hat einen mehr oder weniger grofsen Verlust der Rotationswirkung zur Folge. Diese Differenzen sind indefs ziemlich gering im Vergleich zu denen, welche zwischen den optischen Wirkungen der krystallisirten und geschmolzenen Chinasäure stattfinden.

Aus den Versuchen ergab sich, dafs die Chinasäure mit steigender Temperatur allmälig eine Molecularänderung erleidet. Damit scheint namentlich das Factum in engem Zusammenhange zu stehen, dafs bisweilen die Säure, deren Lösung über freiem Feuer oder selbst im Wasserbade abgedampft worden ist, erst nach längerer Zeit aus dem amorphen in den krystallinischen Zustand übergeht.

Was den Schmelzpunkt der reinen krystallisirten Säure anbelangt, so liegt derselbe, mit Hinzurechnung der betreffenden Correctur, bei 161°,6 C. Bei dieser Temperatur bildet die Chinasäure eine farblose Flüssigkeit, über deren Verhalten in höherer Temperatur früher ausführlich berichtet worden ist*).

Basisches Ferricumsalz. — Dieses wurde zufällig erhalten, als eine Flüssigkeit, die Eisenchlorid und leicht lösliche chinasaure Salze (besonders Kaliumchinat) enthielt, rasch abgedampft wurde. Dabei schieden sich unter Ent-

*) Diese Annalen CX, 335.

wickelung von Salzsäure Krystalle in grofser Menge ab, die von der noch heifsen Mutterlauge getrennt und dann mit kaltem Wasser ausgewaschen wurden.

Es bildet mikroscopische chromoxydfarbene Blättchen, die sich anscheinend unter Zersetzung in kochendem Wasser, sowie in kochender Salzsäure lösen. Diese Lösungen enthalten Eisenoxyd.

Die Krystalle verloren über Schwefelsäure eine kleine Quantität Wasser, bei 100° alsdann nichts mehr und zersetzten sich bei 170°. Die Analysen der bei 100° getrockneten Substanz gaben folgende Resultate :

0,442 Grm.	gaben	0,0785	Grm.	Eisenoxyd	
0,449 "	"	0,0785	"	"	
0,201 "	"	0,0860	"	Wasser	Die Kohlensäurebestimmungen gingen verloren.
0,243 "	"	0,1065	"	"	
0,398 "	"	0,1740	"	"	und 0,5545 Grm. C_2O_4.

Diese Zahlen führen zur Formel $C_{28}H_{21}Fe_2O_{24}$, welche

	verlangt		gefunden		
C_{28}	168	38,44	38,0	—	—
H_{21}	21	4,82	4,8	4,8	4,7
Fe_2	56	12,82	12,5	12,2	—
O_{24}	192	43,92	—	—	—
	437	100,00.			

Da nun die Formel der Chinasäure $C_{14}H_{12}O_{12}$ ist, andererseits diese Säure basische Salze von der allgemeinen Formel $C_{14}H_{10}M_2O_{12}$ bildet, so ergiebt sich, dafs vorstehende Verbindung als die eines neutralen Salzes mit einem basischen Chinate von der allgemeinen Formel $C_{14}H_{11}MO_{12} + C_{14}H_{10}M_2O_{12}$ betrachtet werden mufs.

VI. Carbohydrochinonsäure.

Diese Säure bildet sich, wie früher schon gezeigt wurde*),

*) Diese Annalen CXII, 52. — Die nadelförmigen Krystalle der Carbohydrochinonsäure zeigen die Flächencombination $\infty P \,.\, \infty \check{P} \infty$, und nicht $\infty P \,.\, \check{P} \infty$, wie früher angegeben wurde.

vorzugsweise bei der Behandlung der wässerigen Chinasäurelösung mit Brom. Um die Carbohydrochinonsäure aus der Flüssigkeit abzuscheiden, ist es vortheilhaft, die Flüssigkeit so lange mit Bleicarbonat zu versetzen, bis es sich nicht mehr mit stürmischer Gasentwickelung in Bromblei umsetzt. Dann enthält die Flüssigkeit aufser organischen Substanzen noch Bromblei und etwas Bromwasserstoff. Sie wird hierauf im Wasserbade bis zu einem dicken Syrup abgedampft und dieser in einem Kolben 2 bis 3 Mal mit dem ungefähr fünffachen Volumen Aether behandelt. Aus dem Aether wird durch Destillation im Wasserbade die Säure sehr leicht gewonnen, welche als brauner krystallinischer Rückstand im Destillationsgefäfs bleibt.

Um sie endlich farblos zu erhalten, mufs sie mit Thierkohle behandelt und einige Male aus salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisirt werden.

Die Carbohydrochinonsäure schmilzt bei 207° (corrigirt; 201° uncorrigirt). Bei höherer Temperatur zerlegt sie sich in Kohlensäure und Hydrochinon :

$$C_{14}H_6O_8 = C_2O_4 + C_{12}H_6O_4.$$

Die wässerige Lösung der Carbohydrochinonsäure giebt mit Brechweinsteinlösung einen graugelben, mit Leimlösung keinen Niederschlag. Die Lösung der Säure in einer Flüssigkeit, die Calciumbicarbonat enthält, färbt sich an der mit Luft in Berührung stehenden Stelle dunkel, fast schwarz und setzt einen schwarzen Niederschlag ab, der mit Säuren braust. Eisenchlorid bringt in dieser Lösung die den löslichen carbohydrochinonsauren Salzen eigenthümlichen Färbungen hervor, nämlich anfänglich eine violette Färbung, die sich bei weiterem Zusatz von Eisenchlorid in ein prachtvolles Purpurviolett und bei noch mehr Eisenchlorid in Chromgrün verwandelt. Zu diesen Farbeveränderungen genügen aufserordentlich kleine

Quantitäten Eisenchlorid; aufserdem ist nöthig, dafs die Lösungen möglichst neutral reagiren.

Die Carbohydrochinonsäure wird von wasserfreier Schwefelsäure ohne Gasentwickelung gelöst; die Lösung sieht im reflectirten Lichte bräunlich, im durchfallenden cyanblau aus. Es gelang nicht, aus der Lösung eine gepaarte Säure abzuscheiden.

Brom löst sich allmälig unter Gasentwickelung in wässeriger Carbohydrochinonsäurelösung auf.

Ammoniumsalz. — Leitet man in eine ätheralkoholische Lösung der Säure getrocknetes Ammoniakgas, so tritt bald Trübung ein und nach einiger Zeit scheiden sich concentrisch-gruppirte Prismen ab, während sich die Flüssigkeit klärt. Gleichzeitig bilden sich braune Substanzen.

Kaliumsalz. — Die wässerige Lösung des Kaliumsalzes färbt sich an der Luft sehr bald braun und wird durch Alkohol syrupförmig gefällt.

Aethylsalz. — Die Säure wird in 90procentigem Alkohol gelöst und die Lösung mit Salzsäuregas gesättigt, darauf der Alkohol im Wasserbade abdestillirt, der Rückstand mit Aether geschüttelt, bis dieser keine Eisenchlorid färbende Substanz mehr aufnimmt. Man destillirt den Aether ab und löst den braunen krystallinischen Rückstand in ganz verdünntem kochendem Alkohol, erwärmt die Lösung zusammen mit etwas Natriumcarbonat, läfst erkalten und extrahirt mittelst Aether von neuem die Flüssigkeit. Der Aether nimmt das Aethylsalz auf, welches bei der Destillation im Wasserbade als mehr oder weniger gefärbter Rückstand bleibt. Diese Reinigungsmethode hat man so oft zu wiederholen, als das Aethylsalz noch gefärbt erscheint.

Im reinen Zustande bildet es farblose, concentrisch gruppirte Prismen, leicht löslich in Alkohol und besonders in Aether. In kochendem Wasser schmelzen die Krystalle, bevor

sie sich lösen. Die wässerige Lösung reagirt neutral, giebt aber mit Bleizuckerlösung einen weifsen amorphen, in Essigsäure leicht löslichen Niederschlag. Das Aethylsalz giebt ferner mit Quecksilberchlorid und Silberlösung, sowie mit der Fehling'schen Kupferlösung Reductionserscheinungen.

Es schmilzt bei 134° zu einer farblosen Flüssigkeit, die bei 124°,3 krystallinisch erstarrt*).

0,196 Grm. über Schwefelsäure getrockneter Substanz lieferten 0,421 Grm. Kohlensäure und 0,0975 Grm. Wasser.

Formel : $C_{18}H_{10}O_8 = C_{14}H_5(C_4H_5)O_8$.

	Berechnung		Versuch
C_{18}	108	59,34	58,6
H_{10}	10	5,49	5,6
O_8	64	35,17	—
	182	100,00.	

Die Carbohydrochinonsäure ist demnach einbasisch, das früher angegebene Ammoniaksalz $C_{14}H_6O_8 + 2NH_3$ als ein basisches Salz anzusehen, wenn nicht etwa 1 At. NH_3 darin die Rolle des Krystallwassers spielt :

$$C_{14}H_5(NH_4)O_8 + NH_3.$$
$$C_{14}H_5PbO_8 + Pb_2O_2.$$
$$C_{14}H_6O_8 + H_2O_2.$$

Ich habe vergleichsweise die Formeln des Bleisalzes und der krystallisirten Säure hinzugefügt, welche zeigen, dafs sowohl das Bleisalz, als auch die Säure in ähnlicher Weise sich mit vier anderen Moleculen verbindet, wie das Ammoniumsalz.

VII. Verhalten von Bleisuperoxyd zur Chinasäure.

Wird in eine wässerige Chinasäurelösung fein geriebenes Bleisuperoxyd eingetragen, so beginnt fast augenblicklich

*) Bei diesen und den nachfolgenden Angaben über Schmelz- und Erstarrungspunkt sind stets die gefundenen Correcturen mit inbegriffen.

Entwickelung von Kohlensäure. Man findet, wenn man namentlich einen Ueberschufs von Bleisuperoxyd, etwa $3 PbO_2$ auf $C_{14}H_{12}O_{12}$ angewendet hat, beträchtliche Quantitäten Blei gelöst, und hat die Einwirkung längere Zeit stattgefunden, auch Bleicarbonat bei dem noch unveränderten Oxydationsmittel. Die Flüssigkeit nimmt bei dieser Oxydation eine gelbe Farbe an, enthält indefs keine nachweisbare Menge Chinon. Beim Kochen verläuft die Reaction langsam weiter, aber es entwickelt sich dabei kein Geruch nach Chinon.

Dampft man die Flüssigkeit im Wasserbade bis zur Syrupdicke ein, behandelt den Rückstand so oft mit Aether, als dieser noch wesentliche Mengen eines krystallisirbaren Körpers aufnimmt, und unterwirft die vereinigten Flüssigkeiten im Wasserbade der Destillation, so bekommt man einen Rückstand, der, nach öfterem Umkrystallisiren aus Wasser in farblosen rhombischen Krystallen von der Combination $\infty \bar{P} \infty$. $\infty \check{P} \infty$. P . 0P anschiefst. Häufig fehlt 0P.

Die Krystalle lösen sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether, vermögen theilweise zu sublimiren und schmelzen bei 177°,5 zu einer farblosen Flüssigkeit, die bei 163° krystallinisch erstarrt.

In Dampfform durch ein enges, schwachglühendes Glasrohr geleitet, setzen sie sich hauptsächlich in Chinondämpfe um, denen Wasserstoff beigemengt ist, der häufig zu kleinen Detonationen Veranlassung giebt. Die wässerige Lösung ist ohne Reaction auf Pflanzenfarben; sie giebt mit Eisenchlorid grüne Krystalle, die im durchfallenden Lichte rothbraun erscheinen.

Diese Eigenschaften stimmen mit denen des Hydrochinons überein und die Elementaranalyse lieferte die für diese Verbindung verlangten Zahlen.

0,2215 Grm. bei 100° getrockneter Substanz gaben 0,531 Grm. Kohlensäure und 0,108 Grm. Wasser.

	Berechnung		Versuch
C_{12}	72	65,36	65,3
H_6	6	5,45	5,4
O_4	32	29,19	—
	110	100,00.	

Die Masse, aus welcher Aether Hydrochinon aufgenommen hatte, wurde mit Schwefelsäure bis zur vollständigen Fällung des Bleies behandelt. Die alsdann mit Kupferoxydhydrat gekochte Flüssigkeit schied nach dem Erkalten eine grofse Menge basisch-chinasauren Kupfers ab. Das Bleisuperoxyd ist also nur fähig, ungebundene Chinasäure zu zersetzen.

Das Verhalten des neutralen chinasauren Bleies, leicht in ein basisches Salz überzugehen, ist Grund, dafs die Reaction bei anhaltendem Kochen langsam weiter schreitet, so dafs man zuletzt eine Flüssigkeit erhält, die beim Erkalten eine beträchtliche Quantität basisches Bleisalz abscheidet.

Da in dem Mafse, als sich kohlensaures Blei bildet, dasselbe auch theilweise wieder von der noch ungebundenen Chinasäure zerlegt wird, so stellt sich die Reaction, welche ohne Zuthun von Wärme stattfindet, nach folgenden zwei Gleichungen verlaufend dar :

I. $4 C_{14}H_{12}O_{12} + 4 PbO_2 = 2 C_{14}H_{11}PbO_{12} + C_2O_4 + C_2Pb_2O_6 + 14 HO + 2 C_{12}H_6O_4.$

II. $2 C_{14}H_{12}O_{12} + C_2Pb_2O_6 = 2 C_{14}H_{11}PbO_{12} + C_2O_4 + 2 HO.$

Im günstigsten Falle wird bei dieser Reaction ein Drittheil der Chinasäure zersetzt, und zwar nach der zusammengezogenen Gleichung :

$$C_{14}H_{12}O_{12} + 2 O = C_{12}H_6O_4 + C_2O_4 + 6 HO.$$

VIII. Verhalten von Phosphorsäure zur Chinasäure.

Chinasäure löst sich ohne Zersetzung in einer verdünnten Phosphorsäurelösung. Wird jedoch eine solche Lösung abgedampft, so beginnt bei einer gewissen Concentration reichliche Gasentwickelung, während sich die Masse braun färbt. Beim Verdünnen mit Wasser scheidet sich in nicht unbe-

trächtlicher Menge braune Substanz ab, während die Flüssigkeit eine gepaarte Säure enthält, deren Calciumsalz bei der Behandlung der Flüssigkeit mit Calciumcarbonat in Lösung bleibt. Nach längerem Stehen oder beim Eindampfen der Lösung setzt sich theils krystallinisches, theils amorphes Calciumphosphat ab, während die Lösung, welche bei dieser Zersetzung eine saure Reaction annimmt, Hydrochinon enthält.

Durch Fällen der neutralen Calciumlösung mit Bleiacetat wird ein weifser amorpher Niederschlag erhalten, der sich jedoch beim Trocknen über Schwefelsäure etwas schwärzt und Chinon entwickelt. Er enthält Blei und die Elemente von Phosphorsäure und Hydrochinon.

Die von diesem Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit, welche noch das überschüssig zugesetzte Bleiacetat enthält, giebt mit Ammoniak einen blafsgelben Niederschlag, der sich aber beim Abfiltriren unter Schwärzung und heftiger Chinonentwickelung zersetzt.

Ich nenne die gepaarte Säure Phosphohydrochinonsäure. Ihre Zusammensetzung ist höchst wahrscheinlich $C_{12}H_7PO_{10}$, das Calciumsalz $C_{12}H_6CaPO_{10}$, ihre Entstehung durch folgende Gleichung ausgedrückt :

$$C_{14}H_{12}O_{12} + PH_3O_8 = C_{12}H_7PO_{10} + C_2O_2 + 8HO.$$

Die Zersetzung würde dann nach folgender Gleichung stattfinden :

$$C_{12}H_7PO_{10} + 2HO = C_{12}H_6O_4 + PH_3O_8.$$

Dafs die Bleisalze nicht neutrale, sondern basische Salze sind, dafür sprechen die beschriebenen Reductionserscheinungen. Angenommen, die Formel eines solchen Salzes wäre $C_{12}H_6PbPO_{10} + 2PbO$, so ist eine Zersetzung der Art möglich :

$$C_{12}H_6PbPO_{10} + 2PbO = PPbO_6 + 2Pb + 2HO + C_{12}H_4O_4.$$

IX. Chinon.

Wirft man einige feuchte Chinonkrystalle auf Aetzkalk, so färbt sich dieser an den Berührungsstellen schön indig-

blau; beim Zerreiben wird ein blaues Pulver erhalten, das auf glatten Flächen gerieben denselben Kupferglanz annimmt, wie Indigo. Hierbei riecht die Masse nach Chinon, doch bewirken oft wenige Tropfen Wasser das Verschwinden des Chinongeruches. Durch Zusatz von mehr Wasser wird eine schwarzgrüne Lösung erhalten, die allmälig ihre Färbung einbüfst und mifsfarben wird. Mit festem Kalihydrat zeigt es ähnliche Erscheinungen, wie mit Kalkhydrat. Die beinahe schwarze Kalilösung, welche man mit Wasser erhält, verändert sich an der Luft ziemlich schnell.

Das Chinon löst sich in kochendem Jodäthyl auf und krystallisirt daraus beim Erkalten in schönen Blättern; erst nach langem Erhitzen bei 118° in zugeschmolzenen Röhren ist Einwirkung zu bemerken, die sich durch die Bildung langer weifser Krystalle kundgiebt.

Es schmilzt (wenigstens im trockenen Zustande) nicht bei etwa 100°, wie man bislang angenommen hat, sondern genau bei 115°,7, und erstarrt bei 115°,2 krystallinisch.

Das Chinon vermag nicht, wie Hydrochinon, Verbindungen mit Schwefelsäure einzugehen; von wasserfreier Schwefelsäure wird es z. B. vollständig verkohlt.

X. Hydrochinon.

Den unter Paradigma *VII.* angeführten Beobachtungen über das Hydrochinon sind noch folgende hinzuzufügen.

Concentrirte Salpetersäure führt das Hydrochinon fast vollständig in Oxalsäure, ein Gemisch von Salzsäure und chlorsaurem Kalium in Quadrichlorchinon (Chloranil) über. Aus schwefligsauren Alkalien krystallisirt es frei von Schwefel und Alkali; zuweilen bilden sich jedoch schwefelgelbe Krystalle, die Hydrochinon und schweflige Säure enthalten. Ihre Formen, Rhomboëder und lange vierseitige Säulen, lassen auf zweierlei,

den Schwefelwasserstoffverbindungen des Hydrochinons entsprechende Verbindungen schliefsen.

Die wässerige Lösung des Hydrochinons übt keine Wirkung auf das polarisirte Licht aus.

Das von Uloth*) aufgefundene Ericinon hat ziemlich dieselben Eigenschaften, wie das Hydrochinon, so dafs ich nicht anstehe, beide für identisch zu halten.

XI. Bisulfobihydrochinonsäure.

Bringt man fein geriebenes trockenes Hydrochinon in eine flache Schale neben wasserfreier Schwefelsäure unter eine Glocke, so zerfliefst sehr bald das Hydrochinon in den Dämpfen des Anhydrids und verbindet sich damit wahrscheinlich nach der Gleichung :

$$2\,C_{12}H_6O_4 + 2\,S_2O_6 = C_{24}H_{12}S_4O_{20}.$$

Hat die Einwirkung des Säureanhydrids einige Tage angedauert und ersetzt man nun die Schwefelsäure durch Wasser, so wird allmälig die Hydrochinonlösung so verdünnt, dafs man, ohne Zersetzung der gebildeten Verbindung befürchten zu müssen, Wasser zusetzen kann. Man kocht hierauf die Lösung mit Bleicarbonat, filtrirt, dampft bei gelinder Temperatur ein und zieht den Rückstand mit Alkohol aus. Nachdem von der alkoholischen Flüssigkeit der Alkohol wieder entfernt ist, fällt man die Lösung mit Schwefelwasserstoff, filtrirt, concentrirt das Filtrat im Wasserbade, bis es nicht mehr nach Schwefelwasserstoff riecht, und setzt nun so lange Kaliumcarbonat hinzu, bis die Flüssigkeit schwach basisch reagirt. Man dampft sie bei gelinder Temperatur ein, kocht den Rückstand mit Alkohol aus, destillirt vom Filtrate den Alkohol ab, dampft die rückständige Lösung abermals zur Trockne ein und behandelt den Rückstand mit möglichst

---

*) Diese Annalen CXI, 222.

den Inhalt der Röhre nach zweistündiger Dauer des Erhitzens mit Aether, so nimmt derselbe eine gelbe Farbe an und hinterläfst nach dem Verdunsten gelbbraune Krystalle, die sich theilweise in Wasser mit purpurvioletter Farbe lösen. Augenscheinlich bildet sich wasserfreie Bichlorchinoylsäure und die Reaction verläuft in folgender Weise :

$$C_{12}Cl_4O_4 + 2\,C_4H_3AgO_4 = 2\,AgCl + C_8H_6O_6 + C_{12}Cl_2O_6$$

Quadrichlorchinon. Silberacetat. Essigsäureanhydrid. Bichlorchinoylsäureanhydrid.

Das Quadrichlorchinon wird durch schweflige Säure in Quadrichlorhydrochinon übergeführt (Städeler), unter gewissen Umständen jedoch zersetzt, wobei eigenthümliche gepaarte Säuren entstehen.

XIII. Bichlorchinoylsäure.

Diese von Erdmann entdeckte und mit dem Namen Chloranilsäure belegte Säure hat hinsichtlich ihrer Constitution noch keine Untersuchung erfahren. Auch meine Versuche darüber haben den Grad der Vollständigkeit nicht erreicht, den ich anfänglich wünschte.

Natriumsalz. — Uebergiefst man mit Alkohol befeuchtetes Quadrichlorchinon mit verdünnter Natronlauge, so löst sich dasselbe unter Erwärmung auf und beim Erkalten oder nach längerem Stehen scheidet sich aus der dunkel gefärbten Flüssigkeit das Natriumbichlorchinoylat in Krystallen ab. Aus der Mutterlauge kann man noch eine kleine Quantität desselben durch concentrirte Natronlauge fällen.

Durch Umkrystallisiren aus wenig kochendem Wasser wird es in schönen dunkelcarmoisinrothen Nadeln erhalten. Die Farbe der Krystalle wird im Exsiccator allmälig dunkler; erhitzt man dieselben, sobald ihr Gewicht constant geworden ist, auf 100°, so wird die Farbe wieder licht und die Krystalle verlieren vollständig ihren Glanz.

0,3145 Grm. verloren während längeren Verweilens über Schwefelsäure 0,033 Grm. Wasser.

0,2815 Grm. verloren alsdann bei 110° 0,035 Grm. Wasser.

0,225 Grm. bei 110° getrockneter Substanz zeigten bis auf 160° erhitzt keinen Verlust mehr und lieferten 0,126 Grm. $S_2Na_2O_8$.

Das lufttrockene Salz hat die Formel $C_{12}Cl_2Na_2O_8 + 8HO$. Es verliert über

			gefunden
Schwefelsäure	$4HO$	= 11,07 pC.	10,5 pC.
und bleibt	$C_{12}Cl_2Na_2O_8 + 4HO$,		
welches b. 110° verliert	$4HO$	= 12,45 pC.	12,4 pC.
und bleibt	$C_{12}Cl_2Na_2O_8$,		
das enthält	$2Na$	= 18,18 pC.	18,1 pC.

Das Natriumsalz löst sich in Wasser und Alkohol mit Purpurfarbe. Beim Erhitzen verpufft es, unter Abscheidung von viel Kohle. Aus dem mit Schwefelsäure befeuchteten Salze sublimiren sich beim gelinden Erhitzen ziegelrothe Krystalle. Dieselbe Erscheinung zeigt sich beim Baryumsalze. Dasselbe bildet ein krystallinisches, rehfarbenes Pulver, wenn Natriumbichlorchinoylat mit Chlorbaryum gefällt wird.

Das im Exsiccator getrocknete Salz besteht aus $C_{12}Cl_2Ba_2O_8 + 6HO$. Vom Krystallwasser entweichen zwei Atome bis 100°, der Rest zwischen 100 und 170°.

0,1915 Grm. lieferten bis 100° 0,0085 Grm., zwischen 100 und 170° 0,0165 Grm. Wasser und nach dem Glühen 0,112 Grm. $S_2Ba_2O_8$.

	$C_{12}Cl_2Ba_2O_8 + 6HO$	gefunden
6 HO	13,53 pC.	13,0 pC.
2 Ba	34,45 „	34,4 „

Krystallwasser	Temp. der Entw.	Berechnung	Versuch
2 HO	bis 100°	4,51 pC.	4,4 pC.
4 HO	zwischen 100 u. 170°	9,02 „	8,6 „

Aus dem Natriumsalze, sowie auch aus dem von Erdmann hinlänglich untersuchten Kaliumsalze wurde die Säure durch Salzsäure abgeschieden.

Sie löst sich in rauchender Schwefelsäure mit röthlicher Farbe auf, Wasser scheidet sie daraus schwefelfrei ab. Von schwefliger Säure wird sie nicht verändert.

Versetzt man die wässerige Lösung mit Zink und verdünnter Salzsäure und hält die Reaction mehrere Tage im Gange, so scheidet sich nach und nach ein graugelbes Pulver, eine Zinkverbindung, ab. Dasselbe wurde gesammelt, mit concentrirter Salzsäure zersetzt, die Lösung abfiltrirt und der Rückstand mit Wasser ausgekocht. Die noch warme purpurne Flüssigkeit gab mit concentrirter Salzsäure eine prachtvolle Krystallisation. Die schönen ziegelrothen Krystalle wurden über Schwefelsäure getrocknet und dann verbrannt.

0,2105 Grm. gaben 0,2665 Grm. C_2O_4 und 0,021 Grm. HO.

Diese Zahlen sind fast dieselben, welche für die bei 115° getrocknete Bichlorchinoylsäure verlangt werden.

	Berechnet		Gefunden
C_{12}	72	34,44	34,5
H_2	2	0,96	1,1
Cl_2	71	33,97	—
O_8	64	30,63	—
	209	100,00.	

Ein Austausch von Wasserstoff gegen Chlor, wie ich ihn auf diesem Wege zu erreichen hoffte, war demnach nicht möglich.

XIV. Bichlorchinoylpentaphenylamid.

Trägt man in wasserfreies Anilin fein geriebenes reines Quadrichlorchinon, so löst sich dieses unter Dunkelfärbung und schwacher Erhitzung auf, und bald erfüllt sich die Flüssigkeit mit braunen Krystallen von Bichlorchinoylpentaphenylamid.

Dieselben werden gesammelt, anfänglich mit Alkohol, dann mit Aether ausgewaschen, worin sie unlöslich sind (Analyse I.). Behandelt man dagegen Quadrichlorchinon mit alkoholischer Anilinlösung, so bildet sich wohl auch die genannte Verbindung, aber in nur geringer Quantität. Um sie aus der braunen Krystallmasse abzuscheiden, kocht man das Gemenge mit vielem Benzin aus und filtrirt kochend heifs. Aus der erkaltenden Flüssigkeit scheidet sich die genannte Verbindung aus, während zum mindesten eine andere Verbindung, sowie etwas Bichlorchinoylpentaphenylamid gelöst bleibt. Die abgeschiedenen Krystalle werden gleichfalls mit Alkohol, dann mit Aether ausgewaschen (Analyse II.).

I. 0,2105 Grm. gaben 0,481 Grm. C_2O_4 und 0,0755 Grm. HO.
0,2535 „ „ 0,1800 „ AgCl.
0,2485 „ „ 18,86 CC. feuchten N bei 13⁰ und 755 MM. Barometerstand.

II. 0,2330 „ „ 0,535 Grm. C_2O_4 und 0,088 Grm. HO.

Diese Zahlen führen zur Formel $C_{84}H_{31}Cl_4N_5O_8$.

	Berechnet		Gefunden	
			I.	II.
C_{84}	504	62,14	62,2	62,8
H_{31}	31	3,83	3,9	4,2
Cl_4	142	17,51	17,6	—
N_5	70	8,63	9,0	—
O_8	64	7,89	—	—
	811	100,00.		

Die Bildung erfolgt nach der Gleichung :

$$2\,C_{12}Cl_4O_4 + 5\,C_{12}H_7N = C_{84}H_{31}Cl_4N_5O_8 + 4\,HCl.$$

Die rationelle Formel dieser Verbindung ist :

$$\left.\begin{matrix}(C_{12}H_5)_5 \\ (C_{12}Cl_2O_4'')_2H \\ H_5\end{matrix}\right\} N_5.$$

Das Bichlorchinoylpentaphenylamid bildet braunschwarze Krystalle, die unlöslich sind in Wasser, kaltem Alkohol, in

Aether, Salzsäure, Natriumcarbonat und Natronlauge. Kochender Alkohol löst nur Spuren der Verbindung auf. Concentrirte, wie verdünnte Salzsäure wirkt beim fortgesetzten Sieden etwas ein : es bildet sich eine purpurfarbene Lösung, die ihre Färbung nur geringen Mengen organischer Substanz verdankt.

Kochende Essigsäure löst die Verbindung mit braungelber Farbe auf und läfst beim Erkalten braungelbe Flocken fallen.

Alkoholische Kalilösung nimmt die Verbindung leicht auf. Essigsäure scheidet gelbbraune Flocken ab. In der Lösung befindet sich kein Anilin.

In kochendem Benzin löst sich die Substanz etwas auf und scheidet sich daraus beim Erkalten in prachtvollen braunschwarzen Krystallen ab.

Concentrirte Schwefelsäure löst die Verbindung mit indigblauer Farbe. Die Feuchtigkeit der Luft ändert die Farbe erst in violett um und scheidet endlich die Substanz theils krystallinisch, theils amorph ab.

In hoher Temperatur schmilzt die Verbindung und sublimirt fast vollständig in braunen Krystallen.

Bei weitem der gröfste Theil der braunen Krystalle, welche man durch Behandlung des Quadrichlorchinons mit alkoholischer Anilinlösung erhält, ist in kochendem Benzin unlöslich. Eine von diesem Rückstande ausgeführte Analyse lieferte 51,5 pC. C und 3,8 pC. H, welche Zahlen zur Formel $C_{84}H_{31}Cl_4N_5O_8$, 4 HCl oder $C_{84}H_{35}Cl_8N_5O_8$ zu führen scheinen *).

*) In einigen Lehrbüchern der organischen Chemie ist das bichlorchinoylaminsaure Ammonium mit 4 At. Krystallwasser aufgeführt, obgleich die Verdoppelung der Formel des Chloranilammons (C_6ClO_3 + NH_3 nach Erdmann) auch eine Verdoppelung des Krystallwassers mit sich bringen mufste : $C_{12}Cl_2H_6N_2O_6$ + 8 HO.

XV. Biquadrichloräthylhydrochinon.

Uebergiefst man Quadrichlorchinon mit ungefähr dem zwanzigfachen Gewichte Brennspiritus (von 78 pC.) und leitet durch das erwärmte Gemisch anhaltend schweflige Säure, so löst sich allmälig das Quadrichlorchinon, ohne sich beim Erkalten wieder abzuscheiden. Die Lösung besitzt eine gelbbraune Farbe, wird indefs nie farblos, so lange auch schweflige Säure eingeleitet werden mag.

Ersetzt man den 78 procentigen Alkohol durch 92 procentigen, so ist die Einwirkung der schwefligen Säure viel schneller beendet, ohne dafs man eine andere organische Verbindung erhielte.

Die heifse alkoholische Lösung wird durch viel kochendes Wasser gefällt, der bräunliche Niederschlag gesammelt, getrocknet, und entweder durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Benzin*) oder durch vorsichtiges Sublimiren gereinigt.

Die Analysen, von denen I. und II. von aus Benzin umkrystallisirter, III. und IV. von sublimirter Substanz von je einer Bereitung ausgeführt wurden, lieferten folgende Resultate:

I. 0,2200 Grm. Substanz gaben 0,2570 Grm. C_2O_4 und 0,0300 Grm. HO.

0,2800 Grm. Substanz gaben 0,6090 Grm. AgCl.

II. 0,2535 „ „ „ 0,2945 „ C_2O_4 und 0,0325 Grm. HO.

III. 0,2710 Grm. Substanz gaben 0,3125 Grm. C_2O_4 und 0,0340 Grm. HO.

Uebrigens stimmen die von Erdmann gefundenen Zahlen für Krystallwasser weit besser mit 9 Aeq. überein, als mit 8 Aeq.

	$C_{12}Cl_2H_6N_2O_6 + 9HO$	Gef. von Erdmann	
HO	26,47 pC.	26,64	26,83.

*) Städeler reinigte das Quadrichlorhydrochinon mittelst Essigsäure. Diese Methode der Reinigung ist beim Biquadrichloräthylhydrochinon nicht anwendbar.

IV. 0,2345 Grm. Substanz gaben 0,2720 Grm. C_2O_4 und 0,0305 Grm. HO.

Aus diesen Zahlen ist die Formel $C_{28}H_8Cl_8O_8$ abzuleiten.

	Berechnung		Gefunden			
			I.	II.	III.	IV.
C_{28}	168	32,06	31,7	31,8	31,6	31,6
H_8	8	1,52	1,5	1,4	1,4	1,4
Cl_8	284	54,18	53,8	—	—	—
O_8	64	12,28	—	—	—	—
	524	100,00.				

Diese Substanz ist als ein Biquadrichlorhydrochinon $C_{24}H_4Cl_8O_8 = C_{12}H_2Cl_4O_4 \frown C_{12}H_2Cl_4O_4$ zu betrachten, in welchem 1 At. H durch 1 At. Aethyl substituirt ist, nämlich:

$$C_{24}H_3(C_4H_5)Cl_8O_8 = C_{12}H(C_4H_5)Cl_4O_4 \frown C_{12}H_2Cl_4O_4.$$

Die Bildung des Biquadrichloräthylhydrochinons erfolgt nach der Gleichung:

$$2\,C_{12}Cl_4O_4 + C_4H_6O_2 + 2\,HO + 2\,S_2O_4 = C_{24}H_3(C_4H_5)Cl_8O_8 + 2\,S_2O_6.$$

Das Biquadrichloräthylhydrochinon löst sich leicht in Aether und Alkohol, kaum in Wasser und schwefligsaurem Ammonium oder Kalium, leicht in kochendem Benzin und scheidet sich daraus meist in farblosen, oft zolllangen Blättern ab. Es löst sich auch in siedender Essigsäure und krystallisirt daraus in kleinen Blättchen.

Die alkoholische Lösung reagirt anfänglich neutral, nach einiger Zeit sauer, färbt sich braun und scheidet endlich schwarze, im durchfallenden Lichte braune, metallglänzende Prismen ab, die beim Erhitzen violette Dämpfe geben. Sie sind wahrscheinlich ein Aether der Bichlorchinoylsäure.

Die alkoholische Lösung giebt mit unterchlorigsaurem Natrium Abscheidung grüner Krystalle, endlich Quadrichlorchinon. Dasselbe wird ebenfalls von Chlor und Brom abgeschieden. Bleizucker giebt in der alkoholischen Lösung keinen

Niederschlag, dagegen entsteht mit ammoniakalischer Bleilösung eine gelbe Fällung.

Die Substanz schmilzt bei 236°, sublimirt aber schon bei etwa 210° fast unverändert.

Die Krystallform ist rhombisch und zeigt die Flächencombination $\infty \breve{P} \infty \,.\, \infty P \,.\, m \breve{P} \infty$.

Das Biquadrichloräthylhydrochinon ertheilt dem Aetzkalk Ca_2O_2 selbst beim Zusammenreiben beider Substanzen keine Färbung; ein Tropfen Wasser genügt aber, um eine schön grüne Färbung hervorzurufen. Zur Erzeugung dieser Färbung sind nur geringe Mengen der organischen Substanz erforderlich.

Wasserfreie Schwefelsäure löst die Verbindung beim Erwärmen unter röthlicher Färbung, scheidet sie jedoch beim Erkalten fast unverändert wieder ab.

Ammoniak löst die Substanz sehr schwierig und zwar unter Braunfärbung. Alkoholische Kalilösung nimmt sie leicht auf; die Lösung ist anfänglich nur wenig gefärbt, nimmt aber nach kurzer Zeit eine tiefbraune Farbe an und scheidet eine braune amorphe Substanz und ein krystallisirtes Kaliumsalz ab, das sehr viel Aehnlichkeit mit Kaliumbichlorchinoylat hat.

Ich glaubte, in dem Biquadrichloräthylhydrochinon ein zweites Atom H durch C_4H_5 zu substituiren, indem ich die Verbindung in völlig absolutem Alkohol löste und die erwärmte Lösung mit trockenem Salzsäuregas sättigte. Nach einigen Stunden wurde der Alkohol entfernt und die sich abscheidenden Krystalle aus Benzin umkrystallisirt, wodurch sie nahezu farblos erhalten wurden.

0,2385 Grm. Substanz gaben 0,2755 Grm. C_2O_4 und 0,030 Grm. Wasser, d. i. 31,5 pC. C und 1,4 pC. H, oder fast dieselben Zahlen, welche für die ursprüngliche Substanz gefunden wurden.

XVI. Biquadrichloracetylhydrochinon.

Um diese Substanz darzustellen, übergiefse man Quadrichlorchinon mit gewöhnlichem Eisessig, erwärme das Gemisch und leite anhaltend einen Strom schwefliger Säure hindurch. Es löst sich das Quadrichlorchinon allmälig auf, ohne dafs die Lösung durch schweflige Säure vollständig entfärbt würde. Die Lösung wird abgedampft und der Rückstand der Sublimation unterworfen, wodurch die Substanz rein erhalten wird.

0,202 Grm. Substanz gaben 0,230 Grm. C_2O_4 und 0,023 Grm. HO.

0,281 Grm. Substanz gaben 0,596 Grm. AgCl.

Aus diesen Zahlen deducire ich die Formel $C_{28}H_6Cl_8O_{10}$ $= C_{24}H_8(C_4H_3O_2)Cl_8O_8$.

	Berechnung		Versuch
C_{28}	168	31,22	31,0
H_6	6	1,11	1,2
Cl_8	284	52,79	52,4
O_{10}	80	14,88	—
	538	100,00.	

Die Bildung dieser Verbindung erfolgt nach der Gleichung:

$$2C_{12}Cl_4O_4+C_4H_4O_4+2HO+2S_2O_4=C_{24}H_3(C_4H_3O_2)Cl_8O_8+2S_2O_6.$$

Die rationelle Zusammensetzung des Biquadrichloracetylhydrochinons läfst sich in ähnlicher Weise auffassen, wie die der vorhergehenden Verbindung:

$$C_{28}H_6Cl_8O_{10} = C_{12}H(C_4H_3O_2)Cl_4O_4{\frown}C_{12}H_2Cl_4O_4.$$

Das Biquadrichloracetylhydrochinon löst sich leicht in Aether und Alkohol, in kochendem Benzin und concentrirter Essigsäure, kaum in kochendem Wasser, schwefligsaurem Ammonium oder Kalium. Die alkoholische Lösung reagirt neutral und giebt mit Bleizuckerlösung einen blafsgelben Niederschlag, mit Eisenchlorid beim Kochen eine gelbbraune amorphe Fällung und dann beim Erkalten dünne Blättchen.

Die Acetylverbindung zeigt mit Kalkhydrat dieselbe grüne Färbung wie die entsprechende Aethylverbindung.

Das Biquadrichloracetylhydrochinon bildet farblose Blättchen, die bei 230° schmelzen und dabei sich dunkel färben, indefs unter dieser Temperatur in farblosen Blättchen sublimiren.

Alkoholische Kalilösung nimmt die Verbindung leicht auf und färbt sich nach einiger Zeit braun.

Es wurde der Versuch ausgeführt, in das Quadrichlorchinon mehr Atome Acetyl überzuführen, als in vorstehender Verbindung enthalten sind, indem als Lösungsmittel Essigsäureanhydrid und die schweflige Säure in vollkommen trockenem Zustande angewendet wurde; allein das Quadrichlorchinon löste sich nur im Essigsäureanhydrid, ohne eine Veränderung zu erleiden.

XVII. Thiochronsäure.

Concentrirte wässerige Lösung von schwefligsaurem Wasserstoff- und Kaliumsalz löst in der Wärme beträchtliche Quantitäten Quadrichlorchinon *) auf. Versucht man die heifse Lösung zu filtriren, so verstopfen sich bald die Poren des Filters durch das sich ausscheidende thiochronsaure Kalium. Eine Filtration ist aber nicht zu umgehen, da das rohe Quadrichlorchinon eine Substanz enthält, die in der kochenden Flüssigkeit flüssig ist, beim Erkalten aber zu einer harten Masse erstarrt.

Das Filtrat scheidet nach wenigen Augenblicken erst

---

*) Zur Darstellung der unter XVII, XVIII und XIX abgehandelten Verbindungen braucht das Quadrichlorchinon nicht sublimirt zu werden.

weifse, dann gelbe Krystalle in grofser Menge ab. Sobald eine Zunahme derselben nicht mehr statt hat, bringt man den Krystallbrei auf ein Filtrum, wascht ihn etwas mit kaltem Wasser aus und kocht endlich die Masse zwei bis drei Mal mit verdünntem Alkohol aus. Dabei bleibt ein gelber Rückstand, der zunächst aus Wasser umzukrystallisiren, dann von neuem mit verdünntem Alkohol auszukochen ist. Diese Operationen hat man so oft zu wiederholen, bis der Alkohol mit Eisenchlorid keine blaue Färbung mehr giebt.

Die wässerigen Mutterlaugen können im Wasserbade concentrirt werden, wodurch man noch eine kleine Quantität thiochronsaures Kalium gewinnen kann. Es scheint mir jedoch vortheilhafter zu sein, die concentrirten Mutterlaugen zur Darstellung von Euthiochronsäure zu verwenden.

Sind die gelben Krystalle in der angegebenen Weise gereinigt, so hat man nur noch nöthig, sie aus kochendem Wasser umzukrystallisiren, um sie in schönen Formen zu erhalten.

Sie enthalten Krystallwasser, das über Schwefelsäure äufserst langsam, leicht aber beim Erhitzen auf 120° entweicht. Bei 170° färben sich die Krystalle dunkler, ohne dafs ein Verlust zu bemerken wäre.

Zur Bestimmung des Krystallwassers wurde das Salz einer Temperatur von 120° ausgesetzt; die übrigen Bestimmungen beziehen sich auf wasserfreies Salz.

I.	0,2115	Grm.	Substanz	gaben	0,0155	Grm. Wasser.
II.	0,3720	„	„	„	0,0250	„ „
III.	0,2700	„	„	„	0,0195	„ „
IV.	1,7705	„	„	„	0,1245	„ „
V.	0,1960	„	„	„	0,1190	„ $S_2K_2O_8$.
	0,2800	„	„	„	0,1095	„ C_2O_4 und

0,0255 Grm. HO.

0,2230 Grm. Substanz gaben nach dem Schmelzen mit Soda und Salpeter 0,3805 Grm. $S_2Ba_2O_8$.

VI. 0,4950 Grm. Substanz gaben 0,1855 Grm. C_2O_4 und 0,0305 Grm. HO.

0,2675 Grm. Substanz gaben 0,1615 Grm. $S_2K_2O_8$.

Da dieses Salz kein Chlor enthält, so ist $C_{10}H_4K_4S_8O_{28}$ als die richtige Formel für das getrocknete thiochronsaure Kalium anzusehen.

	Berechnung nach $C_{10}H_4K_4S_8O_{28}$		Gefunden in V.	Gefunden in VI.
C_{10}	60	10,47	10,6	10,2
H_4	4	0,70	1,0	0,7
K_4	156,8	27,37	27,2	27,5
S_8	128	22,35	23,4	—
O_{28}	224	40,11	—	—
	572,8	100,00.		

Das lufttrockene Salz besteht aus $C_{10}H_4K_4S_8O_{28} + 5\,HO$.

	Berechnung	Gefunden I.	II.	III.	IV.
5 HO	7,28 pC.	7,3	6,9	7,2	7,0 pC.

Es bildet schwefelgelbe Prismen und ist nach seiner Farbe mit dem Namen „*thiochronsaures*“ Kalium belegt worden. Die Form der glasglänzenden Krystalle ist rhombisch und zeigt die Flächencombination $\infty \check{P} \infty \,.\, \infty \bar{P} \infty \,.\, \check{P} \infty$.

Es ist in kochendem Wasser leicht löslich und krystallisirt aus der erkaltenden Lösung zum gröfsten Theile heraus. Von Alkohol wird es nicht gelöst.

Beim Erhitzen in hoher Temperatur bläht es sich unter Verkohlung heftig auf.

Concentrirte Schwefelsäure scheidet aus dem Salze keine schweflige Säure ab; beim Erhitzen wird es verkohlt.

Die wässerige, mit Salzsäure versetzte Lösung des Kaliumsalzes giebt mit Chlorbaryum keinen Niederschlag, die

mit Essigsäure angesäuerte Lösung mit Bleizucker ebenfalls keine Fällung. In neutralen Lösungen entstehen indefs amorphe Fällungen des Baryum- resp. Bleisalzes. Chlorcalcium, Magnesium- und Cuprumsulfat, Quecksilberchlorid und Silbernitrat erzeugen keine Fällungen. Kocht man die mit Silbersalpeter versetzte Lösung des Kaliumsalzes, so scheidet sich allmälig Silber ab.

Die gelbe Lösung des thiochronsauren Kaliums wird durch Eisenchlorid intensiv braunroth, durch wenig Kali- oder Natronlauge in der Kälte braunroth gefärbt.

Ammoniak bewirkt selbst beim Kochen der Lösung keine Veränderung der Farbe.

In der Wärme wird das thiochronsaure Kalium durch Kalilauge zersetzt.

Baryumsalz. — Die wässerige Lösung des Kaliumsalzes giebt mit Chlorbaryum einen blafsgelben Niederschlag, der sich indefs zum gröfsten Theile wieder löst. Um ihn bleibend zu machen, mufs man die Flüssigkeit durch Ammoniak schwach basisch machen.

Wird die Fällung in der Wärme vorgenommen, so ist der Niederschlag krystallinisch, sonst amorph.

Das Baryumsalz bildet ein blafsgelbes, beim Reiben im Achatmörser stark electrisch werdendes Pulver. Es beginnt bei 150° sich zu zersetzen. Es löst sich vollständig in mäfsig erwärmter Salzsäure. Hat man nicht die zur Lösung erforderliche Menge Säure angewendet, so schmilzt der noch ungelöste Theil zu einer gelben Flüssigkeit, die beim Erkalten erstarrt.

Das bei 100° getrocknete Salz gab bei den Analysen folgende Zahlen :

I. 0,3675 Grm. Substanz gaben 0,1090 Grm. C_2O_4 und 0,0265 Grm. HO.

0,2280 Grm. Substanz gaben 0,1710 Grm. Baryumsulfat.

II. 0,5205 „ „ „ 0,1415 „ C_2O_4 und 0,034 Grm. HO.

0,4025 Grm. Substanz gaben 0,2985 Grm. Baryumsulfat.

Formel : $C_{10}H_4Ba_4S_8O_{28} + BaHO_2$.

	Berechnung		Gefunden I.	Gefunden II.
C_{10}	60	7,73	8,0	7,4
H_5	5	0,64	0,8	0,7
Ba_5	343	44,20	44,1	43,6
S_8	128	16,48	—	—
O_{30}	240	30,95	—	—
	776	100,00.		

Bleisalz. — Beim Vermischen der Lösung des Kaliumsalzes mit essigsaurem Blei entsteht ein gelber, in Essig- und Salzsäure leicht löslicher Niederschlag.

Derselbe wurde in Wasser vertheilt und durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Die dadurch gewonnene farblose Lösung enthielt nicht unerhebliche Quantitäten Schwefelsäure. Beim Eindampfen in gelinder Wärme färbte sie sich allmälig gelb, endlich schwarz und gab dann nicht mehr die Reactionen der Thiochronsäure.

Die Thiochronsäure ist eine vierbasische Säure und hat die Formel $C_{10}H_8S_8O_{28}$. Ihre Entstehung ist besonders an die Gegenwart von Kalium *) geknüpft und wird durch folgende Gleichung ausgedrückt :

$$C_{12}Cl_4O_4 + 4\,S_2HKO_6 + 4\,HO = C_{10}H_4K_4S_8O_{28} + 4\,HCl + C_2O_4.$$

*) Mit saurem schwefligsaurem Natrium scheint das Quadrichlorchinon auch Thiochronsäure zu bilden. Alkohol fällt aus der Lösung einen bräunlichgelben Syrup, der alle Reactionen der Thiochronsäure zeigt.

XVIII. Euthiochronsäure.

Thiochronsaures Kalium wird in kalter wässeriger Lösung von Kalilauge tief braunroth gefärbt. Dasselbe findet auch statt, wenn man zu der auf 60 bis 70° erwärmten Lösung wenig Kalilauge bringt. Fährt man im letzteren Falle fort, tropfenweise Kalilauge hinzuzufügen, so nimmt die Flüssigkeit nach und nach eine blutrothe, orangefarbene, endlich dunkelgelbe Färbung an und gesteht dann, wenn nicht allzugrofse Verdünnung statt hat, zu einer dichten Masse gelber Krystalle. Bringt man viel Kalilauge hinzu, so ist die Abscheidung der neuen Verbindung so vollständig, dafs in der alkalischen Mutterlauge nur Spuren davon aufzufinden sind. Die Mutterlauge enthält dagegen das Salz des zweiten Zersetzungsproductes, nämlich schwefligsaures Kalium. Die Zersetzung erfolgt also, wenn man das gleichzeitig in den Kreis der Reaction tretende Wasser unberücksichtigt läfst, in der Art :

Thiochronsaures Kalium + Kalihydrat = euthiochronsaures Kalium + schwefligsaures Kalium.

Das abgeschiedene euthiochronsaure Kalium wurde auf einem Filtrum so lange mit kaltem Wasser ausgewaschen, bis die ablaufende Flüssigkeit nur noch schwach basisch reagirte, dann zwischen Fliefspapier von der noch eingeschlossenen Mutterlauge abgeprefst, im Exsiccator getrocknet und so der Analyse unterworfen.

I. 0,272 Grm. Substanz gaben bei 130° 0,008 Grm. Wasser.
II. 0,353 „ „ „ „ „ 0,010 „ „

Analysen des bei 130° getrockneten Salzes :

III. 0,371 Grm. Substanz gaben 0,220 Grm. C_2O_4 und 0,019 Grm. HO.

0,223 Grm. Substanz gaben 0,163 Grm. Kaliumsulfat.

0,218 „ „ „ nach dem Glühen mit Soda und Salpeter 0,255 Grm. Baryumsulfat.

IV. 0,304 Grm. Substanz gaben 0,1795 Grm. C_2O_4 und 0,020 Grm. HO.

0,210 Grm. Substanz gaben 0,1540 Grm. Kaliumsulfat.

Die wässerige Lösung des euthiochronsauren Kaliums wurde durch Alkohol gefällt, der Niederschlag mit Alkohol ausgewaschen und bei 130° getrocknet.

V. 0,126 Grm. Substanz gaben 0,091 Grm. Kaliumsulfat.

Mit Berücksichtigung der oben angeführten Zersetzungsgleichung läfst sich für das bei 130° getrocknete euthiochronsaure Kalium nur die Formel $C_{10}HK_8S_4O_{16}$ ableiten.

	Berechnung		Gefunden		
			III.	IV.	V.
C_{10}	60	16,19	16,1	16,1	—
H	1	0,27	0,5	0,7	—
K_8	117,6	31,73	32,7	33,0	32,4
S_4	64	17,27	16,0	—	—
O_{16}	128	34,54	—	—	—
	370,6	100,00.			

Für das im Exsiccator getrocknete Salz ergiebt sich die Formel $C_{10}HK_8S_4O_{16} + HO$.

	Berechnung	Versuch I.	II.
HO	2,37 pC.	2,9	2,8 pC.

Das neutrale euthiochronsaure Kalium bildet vierseitige mikroscopische Prismen von citrongelber Farbe. Es löst sich leicht in kaltem und besonders in heifsem Wasser und wird daraus durch Kalilauge oder Alkohol in unveränderter Zusammensetzung abgeschieden. Es ist unlöslich in Alkohol.

Concentrirte Schwefelsäure scheidet aus dem gelben Salze Kaliumsulfat ab, ohne die organische Substanz zu verkohlen oder schweflige Säure zu entwickeln. Heifse concentrirte Salpetersäure zerstört die organische Säure unter Entwickelung rother Dämpfe und Bildung von Schwefelsäure.

Die Lösung des neutralen euthiochronsauren Kaliums wirkt nicht auf Lackmustinctur. Sie giebt mit Chlorbaryum, Chlorcalcium, Silbersalpeter und essigsaurem Blei ochergelbe Niederschläge, mit Eisenchlorid eine tief braunrothe Färbung.

Eigenthümlich verhält sich die Lösung des neutralen euthiochronsauren Kaliums zu Salzsäure, insofern nur wenige Tropfen Säure genügen, um eine solche Lösung zum Erstarren zu bringen. Salpetersäure und Essigsäure wirken ähnlich wie Salzsäure. Setzt man zur kochenden Lösung des neutralen Salzes Essigsäure und Bleizuckerlösung, so entsteht beim Erkalten der Lösung ein zinnoberrother Niederschlag, der nichts anderes als ein saures Kaliumsalz ist.

Der durch Salzsäure in der Lösung des citrongelben Salzes bewirkte Niederschlag wurde einer Untersuchung unterworfen. Nachdem derselbe mit kaltem Wasser vollständig ausgewaschen war, wurde er im Exsiccator getrocknet und dann analysirt.

Die Substanz von verschiedener Bereitung gab bei den Analysen folgende Zahlen :

I.	0,1860 Grm.	gaben	0,1120 Grm.	C_2O_4 und 0,0135 Grm. HO.
	0,1280 „	„	0,0815 „	$S_2K_2O_8$.
II.	0,3320 „	„	0,2020 „	C_2O_4 und 0,030 Grm. HO.
	0,2380 „	„	0,1490 „	$S_2K_2O_8$.
III.	0,2205 „	„	0,1395 „	$S_2K_2O_8$.

Diese Zahlen führen zur Formel :

$$C_{30}H_7K_8S_{12}O_{51} = 2\ C_{10}HK_8S_4O_{16} + C_{10}H_2K_2S_4O_{16} + 3\ HO.$$

	Berechnung		Gefunden in I.	II.	III.
C_{30}	180	16,35	16,4	16,5	—
H_7	7	0,63	0,8	1,0	—
K_8	313,6	28,48	28,4	28,1	28,3
S_{12}	192	17,79	—	—	—
O_{51}	408	36,75	—	—	—
	1100,6	100,00.			

Das Krystallwasser entweicht über 100⁰ und betrug zwischen 2 und 3 pC. 3 Aeq. HO erfordern 2,4 pC.

Als das neutrale Kaliumsalz mit concentrirter Salzsäure abgedampft wurde, so schieden sich schöne zinnoberrothe, 3 bis 4''' lange Nadeln ab, die neben einer Spur Eisen 27,6 pC. K enthielten, also fast dieselbe Menge K, welche für das auf anderem Wege erhaltene saure Salz gefunden wurde.

Das saure Salz bildet kleine vierseitige Prismen von orangerother Farbe. Es löst sich leicht in kochendem Wasser und krystallisirt daraus in schönen Prismen. Durch Kalilauge wird es in das citrongelbe Salz übergeführt.

Beide Kaliumsalze besitzen die Eigenschaft, beim Erhitzen mit Funkensprühen zu verbrennen.

Silbersalz. — Beim Vermischen der Lösungen der Kaliumsalze mit salpetersaurem Silber entsteht ein amorpher ochergelber Niederschlag, der in Salpetersäure leicht löslich ist.

0,2435 Grm. des bei 110⁰ getrockneten Salzes gaben 0,183 Grm. AgCl.

	Berechnet nach der Formel $C_{10}HAg_3S_4O_{16}$	Gefunden
Ag	56,15 pC.	56,5 pC.

Baryumsalz. — Wenn eine kalte wässerige Lösung des euthiochronsauren Kaliums mit Chlorbaryum vermischt wird, so entsteht ein ochergelber Niederschlag von Baryumeuthiochronat. Der Niederschlag ist krystallinisch, sobald eine kochende Lösung des Kaliumsalzes mit Chlorbaryum gefällt wird.

Der letztere Niederschlag wurde so lange mit heifsem Wasser ausgewaschen, bis die ablaufende Flüssigkeit nicht mehr auf Salzsäure reagirte.

Das Baryumsalz bildet mikroscopische Prismen, die lufttrocken und in Masse bräunlichgelb aussehen. Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Salzsäure.

Das im Exsiccator von hygroscopischem Wasser befreite Salz gab bei 100 bis 105° einen Theil des Krystallwassers ab. Es lieferten nämlich 0,4335 Grm. Salz 0,0075 Grm. Wasser = 1,7 pC. Wie sich aus dem Folgenden ergiebt, hat das im Exsiccator getrocknete Salz die Formel $C_{10}HBa_3S_4O_{16}$ + 3 HO und geht also bei 100° unter Verlust von 1 Atom HO = 1,85 pC. in $C_{10}HBa_3S_4O_{16}$ + 2 HO über.

Ein Versuch, den Rest des Krystallwassers bei etwa 150° zu entfernen, mifsglückte, da sich das Salz bei jener Temperatur zersetzt.

Die Analysen des bei 100° getrockneten Salzes lieferten folgende Data :

I. 0,4215 Grm. gaben 0,1780 Grm. C_2O_4 und 0,0515 Grm. HO.
 0,3285 „ „ 0,2410 „ Baryumsulfat.
II. 0,2700 „ „ 0,1995 „ „

	Berechnet nach der Formel $C_{10}HBa_3S_4O_{16}$ + 2 HO		Gefunden I.	Gefunden II.
C_{10}	60	12,56	11,5	—
H_3	3	0,63	1,3	—
Ba_3	205,8	43,19	43,2	43,4
S_4	64	13,42	—	—
O_{18}	144	30,20	—	—
	476,8	100,00.		

Wasserstoffsalz (Euthiochronsäure). — Dasselbe wurde durch Zersetzung des Silbersalzes mit Salzsäure erhalten.

Die Euthiochronsäure bildet gelbe Prismen und Blättchen und ist in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich. Die concentrirten Lösungen besitzen eine dunkel braungelbe Farbe. In Aether ist sie kaum löslich.

Ueber Schwefelsäure verlieren die Krystalle ihren Glanz und werden opak.

0,135 Grm. über Schwefelsäure getrockneter Substanz gaben 0,0955 Grm. Kohlensäure und 0,0385 Grm. HO.

	Berechnet nach $C_{10}H_4S_4O_{16} + 6\,HO$		Versuch
C_{10}	60	19,36	19,3
H_{10}	10	3,22	3,1
S_4	64	20,64	—
O_{22}	176	56,78	—
	310	100,00.	

In dieser Formel der Euthiochronsäure sind 6 At. Krystallwasser angenommen; ich hatte zu wenig Substanz, um dieses qualitativ und quantitativ nachzuweisen.

Die Euthiochronsäure verkohlt in ziemlich niedriger Temperatur und giebt ein gelbes Sublimat.

Die wässerige Lösung der Säure wird durch Kali- und Natronlauge gefällt.

Die Bildung der Euthiochronsäure erfolgt nach der Gleichung :

$$\underset{\text{Thiochronsäure}}{C_{10}H_8S_8O_{28}} = \underset{\text{Euthiochronsäure}}{C_{10}H_4S_4O_{16}} + \underset{\text{Schweflige Säure.}}{2\,S_2H_2O_6}$$

Bei dieser Zersetzung der Thiochronsäure bildet sich nicht die leiseste Spur Schwefelsäure. Gleichwohl mufs es merkwürdig erscheinen, dafs die Abscheidung der schwefligen Säure aus der Thiochronsäure so leicht durch Kali- (und Natron-) lauge zu erreichen ist, während Ammoniak und selbst concentrirte Schwefelsäure diese Zersetzung nicht hervorrufen. Ebenso konnte ich eine Bildung von Euthiochronsäure nicht bemerken, als ich Brom auf thiochronsaures Kalium wirken liefs.

XIX. Bisulfobichlorsalicylsäure.

0,321 Grm. Quadrichlorchinon wurden mit chlorfreiem schwefligsaurem Wasserstoff- und Ammoniumsalz so lange gekocht, bis vollständige Lösung der organischen Substanz eingetreten war, dann, um die schweflige Säure zu entfernen, verdünnte Salpetersäure hinzugebracht und gelinde erwärmt. Die Flüssigkeit wurde hierauf mit Silberlösung versetzt, der abfiltrirte und ausgewaschene Niederschlag zur Entfernung reducirten Silbers mit Salpetersäure behandelt und das rückständige Chlorsilber gesammelt. Es wurden 0,515 Grm. AgCl erhalten und mithin hatte das Quadrichlorchinon 39,5 pC. Cl abgegeben. Es ergab sich bald, dafs dieser Versuch nicht genaue Resultate geben konnte, da die organische Substanz selbst in der Wärme mit verdünnter Salpetersäure behandelt Chlor abgiebt. Der Versuch zeigt indefs, dafs bei der Behandlung des Quadrichlorchinons mit Ammoniumbisulfit weniger als 3 Aeq. Cl austreten.

Der Versuch wurde nun in der Weise abgeändert, dafs die bereits erkaltete Lösung des Quadrichlorchinons mit Silbersalpeter behandelt wurde. Es schied sich Chlorsilber, Silber, schweflig- und schwefelsaures Silber ab. Aus dem Niederschlage wurde das Chlorsilber nach bekannten Methoden abgeschieden.

0,305 Grm. Quadrichlorchinon lieferten beim zweiten Versuche 0,3885 Grm. AgCl, entsprechend 31,5 pC. Cl. Diefs entspricht nahezu 2 Aeq. Cl = 28,87 pC.

Wurde zur Auflösung des Quadrichlorchinons concentrirte Lösung von Ammoniumbisulfit angewendet, so schieden sich beim Erkalten der Flüssigkeit farblose Krystalle in reichlicher Menge ab. Nach ein bis zwei Tagen war in der Regel die Krystallisation beendet.

Die Krystalle wurden auf einem Filtrum gesammelt, mit kaltem Wasser ausgewaschen und zunächst aus wenig Wasser, dann aus Alkohol umkrystallisirt.

Das lufttrockene Salz enthält Krystallwasser, das im Exsiccator vollständig entweicht. Die Analysen des lufttrockenen Salzes lieferten folgende Zahlen:

I. 0,236 Grm. gaben 0,1570 Grm. Kohlensäure und 0,0820 Grm. Wasser.

0,207 Grm. gaben nach dem Glühen mit Aetzkalk 0,1425 Grm. AgCl.

0,202 Grm. gaben nach dem Glühen mit Soda und Salpeter 0,2405 Grm. Baryumsulfat.

II. 0,4965 Grm. gaben bei 100° 0,0450 Grm. HO.

III. 0,4890 „ „ „ „ 0,0430 „ „

IV. 0,2865 „ „ „ „ 0,0265 „ „

In Uebereinstimmung mit den weiter unten folgenden Stickstoffbestimmungen ist für das lufttrockene Salz die Formel $C_{12}H_2Cl_2(NH_4)_2S_4O_{14} + 4\,HO$ abzuleiten.

	Berechnung		Versuch
C_{12}	72	18,32	18,1
H_{14}	14	3,58	3,8
Cl_2	71	18,07	17,0
N_2	28	7,13	—
S_4	64	16,28	16,3
O_{18}	144	36,62	—
	393	100,00.	

		II.	III.	IV.
4 Aeq. Krystallwasser	9,16 pC.	9,0	8,8	9,2 pC.

Analysen des bei 100° getrockneten Salzes:

I. 0,2885 Grm. gaben 0,2135 Grm. Kohlensäure und 0,083 Grm. Wasser.

0,3005 Grm. gaben 0,0244 Grm. N *).

---

*) Der Stickstoff wurde durch Kalilauge in Form von Ammoniak abgeschieden und dieses in titrirter Schwefelsäure aufgefangen.

II. 0,1615 Grm. gaben 0,1195 Grm. Kohlensäure und 0,0475 Grm. Wasser.

0,2600 Grm. gaben 0,0206 Grm. N.

III. 0,1515 „ „ 0,0123 „ N.

Formel : $C_{12}H_2Cl_2(NH_4)_2S_4O_{14}$.

	Berechnung		Gefunden I.	Gefunden II.	Gefunden III.
C_{12}	72	20,17	20,1	20,1	—
H_{10}	10	2,80	3,2	3,2	—
Cl_2	71	19,88	—	—	—
N_2	28	7,84	7,9	8,1	8,1
S_4	64	17,93	—	—	—
O_{14}	112	30,38	—	—	—
	357	100,00.			

Dieses Salz ist die Ammoniumverbindung einer Sulfosalicylsäure, in der ein Theil des Wasserstoffs durch Chlor, Kohlensäure aber durch Schwefelsäure substituirt ist.

Das bisulfobichlorsalicylsaure Ammonium entsteht nach folgender Gleichung :

$$C_{12}Cl_4O_4 + 2\ S_2H(NH_4)O_6 + 2\ S_2O_4 + 2\ HO = C_{12}H_2Cl_2(NH_4)_2S_4O_{14} + 2\ HCl + 2\ S_2O_6.$$

Es bildet zarte farblose glasglänzende Blättchen und Nadeln, die in kochendem Wasser leicht, in kaltem Wasser wenig löslich sind. In einer concentrirten wässerigen Ammoniumbisulfitlösung ist es sehr schwerlöslich. In kochendem Alkohol ist das Salz leicht löslich und fällt beim Erkalten gröfstentheils in Form von zarten Lamellen heraus.

Das Umkrystallisiren des Salzes mufs aus möglichst wenig Flüssigkeit erfolgen, da sonst Zersetzung eintreten könnte.

Beim Erhitzen bläht es sich wurmförmig auf und hinterläfst eine schwer verbrennliche Kohle.

Das Salz löst sich anfänglich ohne Bräunung in concentrirter Schwefelsäure; später tritt Bräunung ein, ohne dafs schweflige Säure entwickelt würde. Beim Erhitzen wird es

von Schwefelsäure verkohlt und dann bildet sich schweflige Säure.

Eisenchlorid färbt die Lösung prachtvoll indigblau, Salzsäure hebt die Färbung auf.

Die wässerige Lösung des Ammoniumsalzes giebt mit Silberlösung Abscheidung von Silber, mit Bleiacetatlösung einen gelben Niederschlag, mit Chlorbaryum und Chlorcalcium in verdünnten Lösungen keine Fällungen.

Ammoniak und Kali färben das Salz braunroth.

Kaliumsalz. — Dasselbe bildet sich stets neben thiochronsaurem Kalium, wenn Quadrichlorchinon mit Kaliumbisulfit behandelt wird. Zu seiner Darstellung ist eine verdünnte Lösung des letzteren Salzes am zweckmäfsigsten.

Die alkoholischen Flüssigkeiten, welche man bei der Reinigung des thiochronsauren Kaliums erhält, werden durch Destillation vom Alkohol befreit und die rückständigen Flüssigkeiten im Wasserbade verdunstet.

Zur weiteren Reinigung ist ein Umkrystallisiren aus heifsem Wasser, dem einige Tropfen Kalilauge zugesetzt sind, nothwendig. Dadurch wird etwa noch beigemengtes thiochronsaures Kalium zersetzt und das bisulfobichlorsalicylsaure Kalium in glasglänzenden weifsen Blättchen erhalten, deren rhombische Gestalt die Flächencombination $\infty\check{P}\infty . \infty P . \bar{P}\infty$ zeigt.

Die Eigenschaften dieser Verbindung sind dieselben, welche beim bisulfobichlorsalicylsauren Ammonium angegeben sind. Es enthält ebenfalls Krystallwasser, das bei 100° leicht entweicht; bis 170° ist dann kein Verlust mehr zu bemerken.

I. 0,4370 Grm. gaben 0,0360 Grm. Wasser.
II. 0,2715 „ „ 0,0225 „ „

Analysen des bei 100° getrockneten Salzes :

0,2490 Grm. gaben 0,108 Grm. Kaliumsulfat.

0,2230 Grm. gaben 0,146 Grm. Kohlensäure.

0,2095 „ „ nach dem Schmelzen mit Soda und Salpeter 0,2425 Grm. $S_2Ba_2O_8$.

Formel für das lufttrockene Salz : $C_{12}H_2Cl_2K_2S_4O_{14} + 4\,HO$.

	Berechnung	I.	II.
4 HO	8,27 pC.	8,2	8,2 pC.

Das bei 100° getrocknete Salz besteht aus $C_{12}H_2Cl_2K_2S_4O_{14}$.

	Berechnung		Versuch
C_{12}	72	18,02	17,8
H_2	2	0,50	—
Cl_2	71	17,80	—
K_2	78,4	19,62	19,5
S_4	64	16,02	16,0
O_{14}	112	28,04	—
	399,4	100,00.	

Bleisalz. — Wenn man die wässerige Lösung des bisulfobichlorsalicylsauren Ammonium- oder Kaliumsalzes mit essigsaurem Blei zusammenbringt, so entsteht ein gelber amorpher Niederschlag, während die darüberstehende Flüssigkeit eine saure Reaction annimmt. In Folge des letzteren Umstandes verschwindet nach kurzer Dauer der gröfste Theil der Fällung. Um dieses zu vermeiden, mufs man die freigewordene Säure mit Ammoniak möglichst abstumpfen.

Das getrocknete Bleisalz bildet nach dem Zerreiben ein blafsgelbes Pulver. Beim Verbrennen bläht es sich wurmförmig auf. Es löst sich leicht in Essigsäure.

Die Analysen des bei 110° getrockneten Salzes lieferten folgende Zahlen :

I. 0,4360 Grm. gaben 0,1210 Grm. C_2O_4 und 0,0160 Grm. HO.
0,2255 „ „ 0,2065 „ Bleisulfat.

II. 0,2255 „ „ 0,2060 „ „

III. 0,1580 „ „ 0,1440 „ „

Diese Zahlen führen zur Formel eines basischen Salzes:
$C_{12}H_4Cl_2Pb_6S_4O_{20} = C_{12}H_2Cl_2Pb_2S_4O_{14} + 4\,PbO + 2\,HO$.

	Berechnung		Versuche I.	II.	III.
C_{12}	72	7,25	7,5	—	—
H_4	4	0,40	0,4	—	—
Cl_2	71	7,15	—	—	—
Pb_6	622,2	62,64	62,6	62,4	62,3
S_4	64	6,44	—	—	—
O_{20}	160	16,12	—	—	—
	993,2	100,00.			

Baryumsalz. — Es bildet sich beim Vermischen einer concentrirten Lösung des Ammoniumsalzes mit Chlorbaryum. Farblose Prismen, die in kochendem Wasser ziemlich leicht löslich, fast unlöslich in Alkohol sind.

Freie Säure. — Zur Darstellung derselben wurde das in Wasser vertheilte Bleisalz durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Die erhaltene Lösung war farblos und gab nach Entfernung des gelösten Schwefelwasserstoffs mit Eisenchlorid die characteristische Färbung der Bisulfobichlorsalicylsäure. Die Lösung färbte sich beim Eindampfen in gelinder Temperatur braun. Gleichzeitig bildete sich Schwefelsäure, die rückwärts auf die noch unzersetzte Bisulfobichlorsalicylsäure verkohlend wirken mochte. Von einer weiteren Verfolgung dieses Gegenstandes mufste ich absehen, da mir leider das ganze Material verloren ging.

Mit Vorstehendem schliefse ich meine experimentellen Untersuchungen über die Chinongruppe ab und habe nur noch Einiges über die Constitution der Chinonkörper hinzuzufügen, da es die Menge der gewonnenen Resultate er-

laubt, auf die Constitution derselben etwas näher einzugehen, als vordem geschehen konnte.

Die interessantesten Glieder der ganzen Gruppe sind unstreitig das Chinon $C_{12}H_4O_4$ und Quadrichlorchinon $C_{12}Cl_4O_4$. Beide leiten sich vom Typus $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}$ ab :

$$\underset{\text{Chinon}}{C_{12}H_4O_4''} \qquad \underset{\text{Quadrichlorchinon.}}{C_{12}Cl_4O_4''} \qquad \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}$$

Das Chinon verwandelt sich unter Aufnahme von Wasserstoff zunächst in grünes Hydrochinon, oder wie ich es nenne : in Chinonhydrür. Dieser Verbindung kann man zwei rationelle Formeln beilegen. Nach der einen leitet es sich vom Typus $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}$, nach der anderen vom Typus $\left.\begin{matrix}H\\H\\H\\H\end{matrix}\right\}$ ab, nämlich : $\left.\begin{matrix}C_{12}H_5O_4'\\C_{12}H_5O_4'\end{matrix}\right\}$ und $\left.\begin{matrix}H'\\C_{12}H_4O_4''\\C_{12}H_5O_4'\end{matrix}\right\}$

Einzelne Chemiker sind zwar der Meinung, dafs eine Substanz nur Eine rationelle Formel haben könne, aber sie vergessen, dafs die rationelle Formel nur der Ausdruck einer ganz bestimmten Zersetzung (oder Synthese) ist. So auch beim Chinonhydrür. Es bildet sich aus Hydrochinon und Chinon und daher die zweite rationelle Formel. Nach der ersten Formel jedoch erscheint das Chinonhydrür als das isolirte Radical des Hydrochinons. Es würde in dieser Hinsicht z. B. dem Aethyl entsprechen, und wie dieses in dem Triäthylamin $\left.\begin{matrix}C_4H_5'\\C_4H_5'\\C_4H_5'\end{matrix}\right\}N$ vorkommt, so auch das Radical des Hydrochinons in dem grünen Chinonamid, welches von Woskresensky entdeckt worden ist :

$$3\ C_{12}H_4O_4 + NH_3 = \underset{\text{Chinonamid.}}{C_{36}H_{15}NO_{12}}\ ^{*)}$$

*) Woskresensky will zwar bei der Bildung des Chinonamides Wasser beobachtet haben; ich halte dasselbe nur für hygroscopisches Wasser, das dem Chinon angehangen hat.

	Berechnet nach $C_{36}H_{15}NO_{12}$	Woskresensky fand	
C	63,34 pC.	63,17	62,95 pC.
H	4,40 „	4,70	4,96 „

Die rationelle Formel des Chinonamides wird also

$$\left.\begin{matrix} C_{12}H_5O_4' \\ C_{12}H_5O_4' \\ C_{12}H_5O_4' \end{matrix}\right\} N$$

sein. Das Radical des Hydrochinons (oder dessen Substitutionsproducte) trifft man in vielen, bislang zur Chinongruppe gerechneten Körpern an, bei anderen läfst es sich leicht bilden, während es bei einigen dahin gehörigen Körpern nicht mehr aufzufinden noch herzustellen ist. Man wird demzufolge die Chinongruppe in mehrere Unterabtheilungen zu bringen haben, oder, was mir passender erscheint, in der Chinongruppe nur die Chinasäure, Hydrochinonsäuren, Chinone und Hydrochinone zusammenfassen.

Das Hydrochinon leitet sich ebenfalls wie das Chinon vom Typus $\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\}$ ab; es verhält sich zum Chinonhydrür wie der Aethylwasserstoff zum Aethyl :

$$\left.\begin{matrix} C_{12}H_5O_4' \\ H' \end{matrix}\right\} : \left.\begin{matrix} C_{12}H_5O_4' \\ C_{12}H_5O_4' \end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix} C_4H_5' \\ H' \end{matrix}\right\} : \left.\begin{matrix} C_4H_5' \\ C_4H_5' \end{matrix}\right\}$$

oder zum Chinon, wie der Aethylwasserstoff zum Elayl :

$$\left.\begin{matrix} C_{12}H_5O_4' \\ H' \end{matrix}\right\} : C_{12}H_4O_4'' = \left.\begin{matrix} C_4H_5' \\ H' \end{matrix}\right\} : C_4H_4''.$$

Ebensowohl wie man beim Aldehyd eine Verzweifachung, Verdreifachung des Moleculs wahrgenommen hat, ebenso wurde in verschiedenen Verbindungen eine Vervielfältigung des Hydrochinonmoleculs nachgewiesen, wie z. B. in dem Biquadrichloräthylhydrochinon. Dadurch aber schliefst sich das Hydrochinon der Carbolsäure an, von welcher man (wenigstens bei einzelnen Nitroverbindungen derselben) ebenfalls saure Salze kennt, obwohl die Carbolsäure nur für einbasisch gilt.

Das Radical des Hydrochinons tritt, wenn auch in anderer Combination als in dem Chinonhydrür, in der China-, Carbohydrochinon- und Bisulfohydrochinonsäure auf :

$\left.\begin{array}{l} H' \\ C_{12}H_4O_4'' \\ C_{12}H_5O_4' \end{array}\right\}$	$\left.\begin{array}{l} H' \\ C_2O_2'' \\ C_{12}H_5O_4' \end{array}\right\}$	$\left.\begin{array}{l} H' \\ S_2O_4'' \\ C_{12}H_5O_4' \end{array}\right\}$
Chinonhydrür	Radical d. Carbohydrochinon- u. Chinasäure	Radical d. primitiven Sulfohydrochinonsäure *).

Die Carbohydrochinonsäure ist besonders interessant, da sie das fehlende Glied in einer Reihe von Säuren bildet, die sämmtlich 14 At. C auf 6 At. H enthalten :

$C_{14}H_6O_4$ Benzoësäure.
$C_{14}H_6O_6$ Salicylsäure (Oxybenzoësäure u. s. w.).
$C_{14}H_6O_8$ Carbohydrochinonsäure.
$C_{14}H_6O_{10}$ Gallussäure.

Einzelne Zersetzungen dieser Säuren sind einander ganz ähnlich :

$$\underset{\text{Benzoësäure}}{C_{14}H_6O_4} = C_2O_4 + \underset{\text{Benzol}}{C_{12}H_6O_0}$$

$$\underset{\text{Salicylsäure}}{C_{14}H_6O_6} = C_2O_4 + \underset{\text{Carbolsäure}}{C_{12}H_6O_2}$$

$$\underset{\text{Carbohydrochinonsäure}}{C_{14}H_6O_8} = C_2O_4 + \underset{\text{Hydrochinon}}{C_{12}H_6O_4}$$

$$\underset{\text{Gallussäure}}{C_{14}H_6O_{10}} = C_2O_4 + \underset{\text{Pyrogallussäure.}}{C_{12}H_6O_6}$$

---

*) Man kann annehmen, dafs bei der Einwirkung der Schwefelsäure auf Chinasäure zwei Processe stattfinden, und zwar so, dafs in dem einen Kohlenoxyd entbunden wird und dafür das Radical Sulfuryl eintritt. Dieser Procefs kann nicht der erste sein, da nach einigen Versuchen sich zunächst Chinaschwefelsäure vielleicht nach der Gleichung :

$$C_{14}H_{12}O_{12} + S_2O_6 = C_{14}H_{12}S_2O_{18}$$

zu bilden scheint. Im „neuen Jahrbuch für Pharmacie" findet sich übrigens die Bisulfohydrochinonsäure fälschlicher Weise unter dem Namen Chinaschwefelsäure aufgeführt.

Die Phloretylsäure scheint in eine ähnliche Reihe zu gehören :

$C_{18}H_{10}O_4$ (unbekannt)
$C_{18}H_{10}O_6$ Phloretylsäure
$C_{18}H_{10}O_8$ Veratrinsäure.

$C_{18}H_{10}O_6 = C_2O_4 + C_{16}H_{10}O_2$ (von Hlasiwetz nicht benannt)
$C_{18}H_{10}O_8 = C_2O_4 + C_{16}H_{10}O_4$ Veratrol.

Die Carbohydrochinonsäure ist zufolge ihres Aethers eine einbasische Säure und nähert sich der zweibasischen Gallussäure weit mehr, als der Salicylsäure. Freilich hat man die Gallussäure seit einigen Jahren als dreibasisch bezeichnet, indem man sich auf ein basisches Bleisalz derselben stützte. Indefs sind basische Bleisalze nicht zur Bestimmung der Basicität einer Säure geeignet (basisch - chinasaures Blei $C_{14}H_8Pb_4O_{12}$, u. s. w.).

Dafs ein Zusammenhang der Gallussäure und Carbohydrochinonsäure nicht zu läugnen ist, geht aus den Beobachtungen R. Wagner's *) hervor. Wagner giebt einige Reactionen der Rufigallussäure an, die sich beim Chinon ebenfalls vorfinden, ja Wagner glaubt, dafs sich bei der Behandlung von Rufigallussäure mit Baryt Chinon bilde. Der Vorgang könnte allerdings durch eine einfache Gleichung ausgedrückt werden :

$$\underset{\text{Rufigallussäure}}{C_{14}H_4O_8} + Ba_2O_2 = \underset{\text{Baryumcarbonat}}{C_2Ba_2O_6} + \underset{\text{Chinon.}}{C_{12}H_4O_4}$$

Von einer grofsen Anzahl Pflanzenextracte wiefs Stenhouse nach, dafs sie Chinon liefern könnten. Besonders zeichnete sich in dieser Hinsicht der Kaffeeextract aus, welcher bekanntlich eine eisengrünende Gerbsäure enthält, die bisweilen krystallisiren soll (Kaffeesäure). Man ist schon längst

*) Verhandlungen der phys.-med. Gesellschaft in Würzburg, Bd. II, Heft 1, S. 88 (1859).

der Ansicht gewesen, dafs sich die Kaffeesäure zur Kaffeegerbsäure wie die Gallussäure zur Gerbsäure verhalte.

Ich bin geneigt, die Kaffeesäure für identisch mit Carbohydrochinonsäure zu halten. Der letzteren Säure mufs ebenso wie der Gallussäure eine Gerbsäure entsprechen. Man braucht diese Gerbsäure nicht gerade aufserhalb der Chinarinden zu suchen; die von R. Schwarz analysirte Chinagerbsäure scheint allen Anforderungen zu entsprechen. Die Formel der Chinagerbsäure ist $C_{14}H_{10}O_{12}$, welche

	verlangt	Schwarz fand
C	44,21 pC.	44,75 pC.
H	5,26 „	5,49 „

Es würde alsdann sein :

$$\underset{\text{Chinagerbsäure}}{C_{14}H_{10}O_{12}} = \underset{\text{Carbohydrochinonsäure.}}{C_{14}H_6O_8} + 4HO.$$

Dadurch würde aber zugleich ein Zusammenhang der Chinasäure mit der Chinagerbsäure entdeckt sein, den man bislang vergeblich aufgesucht hat :

$$\underset{\text{Chinasäure}}{C_{14}H_{12}O_{12}} + 2O = \underset{\text{Chinagerbsäure}}{C_{14}H_{10}O_{12}} + 2HO$$

Weiter oben wurde auch gezeigt, dafs sich die Carbohydrochinonsäure an die Salicylsäure anschlösse. Die rationellen Formeln dieser Säuren (und der Benzoësäure) zeigen nur dann Analogie, sobald die Salicylsäure als einbasische Säure eingeführt wird*).

$$\left.\begin{matrix} C_{12}H_5{}' \\ C_2O_2{}'' \\ H' \end{matrix}\right\} O_2 \qquad \left.\begin{matrix} C_{12}H_5O_2{}' \\ C_2O_2{}'' \\ H' \end{matrix}\right\} O_2 \qquad \left.\begin{matrix} C_{12}H_5O_4{}' \\ C_2O_2{}'' \\ H' \end{matrix}\right\} O_2$$

Benzoësäure. — Salicylsäure (oder eine mit ihr isomere Säure?). — Carbohydrochinonsäure.

---

*) Nach Piria's und Limpricht's Versuchen ist bekanntlich die Salicylsäure zweibasisch, nach Kolbe's Speculationen nur einbasisch.

Dieselben Relationen, welche sich zwischen diesen drei Säuren vorfinden, treffen wir auch bei den entsprechenden Sulfosäuren an :

$$\left.\begin{array}{c} H' \\ C_{12}H_4'' \\ C_2O_2'' \\ S_2O_4'' \\ H' \end{array}\right\} O_4 \qquad \left.\begin{array}{c} H' \\ C_{12}H_4O_2'' \\ C_2O_2'' \\ S_2O_4'' \\ H' \end{array}\right\} O_4 \qquad \left.\begin{array}{c} H' \\ C_{12}H_4O_4'' \\ C_2O_2'' \\ S_2O_4'' \\ H' \end{array}\right\} O_4$$

Sulfobenzoësäure   Sulfosalicylsäure   (unbekannt).

$$\left.\begin{array}{c} H' \\ C_{12}H_4'' \\ S_2O_4'' \\ S_2O_4'' \\ H' \end{array}\right\} O_4 \qquad \left.\begin{array}{c} H' \\ C_{12}(H_2Cl_2)O_4'' \\ S_2O_4'' \\ S_2O_4'' \\ H' \end{array}\right\} O_4 \qquad \left.\begin{array}{c} H' \\ C_{12}H_4O_4'' \\ S_2O_4'' \\ S_2O_4'' \\ H' \end{array}\right\} O_4$$

Disulfobenzolsäure   Bisulfobichlorsalicylsäure   Bisulfohydrochinonsäure.

Was die Chinasäure anbelangt, so habe ich sie einbasisch gefunden*); allein sie ist fähig, mehr denn 1 At. H gegen Metall zu vertauschen, wie z. B. aus den beiden Salzen $C_{14}H_{10}Cu_2O_{12}$ und $C_{14}H_8Pb_4O_{12}$ hervorgeht. Die Chinasäure verliert beim Schmelzen Wasser und verwandelt sich in die indifferente Substanz *Chinid* :

$$\underset{\text{Chinasäure}}{C_{14}H_{12}O_{12}} = \underset{\text{Chinid.}}{C_{14}H_{10}O_{10}} + 2HO.$$

Diese 2 At. Wasser lassen sich z. B. aus dem Calciumsalze abscheiden, so dafs es nicht als Krystallwasser aufzufassen ist. Bei gewissen Oxydationen verliert indefs die Chinasäure dreimal so viel Wasser, als zur Ueberführung der Säure in Chinid nöthig ist, so dafs man annehmen mufs, die Chinasäure enthalte 6 At. Wasser, das zu ihrer Constitution wesentlich ist, also Constitutionswasser genannt werden kann. Die rationellen Formeln der Chinasäure und ihres basischen

---

*) Clemm bestimmte acidimetrisch die Basicität der Chinasäure. So brauchbar auch die Acidimetrie bei gewissen Analysen ist, so unbrauchbar ist sie, wenn es sich darum handelt, die Basicität einer Substanz zu bestimmen (Phosphorsäure, Milchsäure u. s. w.).

Bleisalzes sind freilich etwas complicirt, doch harmoniren sie mit denen der synthetisch dargestellten Hydrochinonsäuren :

$$\left.\begin{matrix} H' \\ C_2O_2'' \\ C_{12}H_5O_4' \\ H_2'' \\ H_2'' \\ H_2'' \end{matrix}\right\} O_6 \qquad \left.\begin{matrix} Pb' \\ C_2O_2'' \\ C_{12}H_5O_4' \\ HPb'' \\ HPb'' \\ HPb'' \end{matrix}\right\} O_6 \qquad \left.\begin{matrix} H' \\ C_{12}H_5O_4' \\ C_{12}H_5O_4' \\ H' \\ S_2O_4'' \\ H_2'' \\ H_2'' \end{matrix}\right\} O_6 \qquad \left.\begin{matrix} H' \\ C_{12}H_5O_4' \\ C_{12}H_5O_4' \\ H' \\ S_2O_4'' \\ S_2O_4'' \\ H_2'' \end{matrix}\right\} O_6$$

Chinasäure	Basisches Bleichinat	Sulfobihydrochinonsäure	Bisulfobihydrochinonsäure.

An die Chinongruppe reihen sich noch einige Säuren, die Zersetzungsproducte des Quadrichlorchinons sind :

Bichlorchinoylsäure	$C_{12}H_2Cl_2O_8$
Bisulfobichlorsalicylsäure	$C_{12}H_4Cl_2S_4O_{14}$
Thiochronsäure	$C_{10}H_8S_8O_{28}$
Euthiochronsäure	$C_{10}H_4S_4O_{16}$.

Was die Bichlorchinoylsäure anbetrifft, so glaubte man, daſs das Quadrichlorchinon das Chlorür des Bichlorchinoyls, des Radicals der Bichlorchinoylsäure wäre :

$$\left.\begin{matrix} C_{12}Cl_2O_4'' \\ Cl_2'' \end{matrix}\right\}$$

Diese Formel leitet sich vom Typus $\left.\begin{matrix} H_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\}$ ab, während das Quadrichlorchinon dem Typus H_2 angehört. Nur wenn man eine Umlagerung der Molecule des Quadrichlorchinons voraussetzt, ist es als das Clorür des Bichlorchinoyls anzusehen. Die Eigenschaften der Bichlorchinoylsäure $\left.\begin{matrix} C_{12}Cl_2O_4'' \\ H_2'' \end{matrix}\right\} O_4$ sprechen ganz dafür, daſs diese Säure nicht mehr der Chinongruppe angehört. Ein Gleiches gilt von der Bisulfobichlorsalicylsäure, Thiochron- und Euthiochronsäure. In den letzten beiden Säuren tritt die Zersetzung des Quadrichlorchinons recht deutlich hervor; ihre Entstehungsweise ist bis jetzt ohne Analogie. Ob die Thiochron- und Euthiochronsäure als die Repräsentanten zweier Gruppen anzusehen sind, muſs ich

dahin gestellt lassen, doch dürfte die Annahme zweier verschiedener organischer Radicale in diesen Säuren nicht zu gewagt erscheinen :

$$\left.\begin{matrix} 3H' \\ C_{10}H_4O_4'''' \\ 4S_2O_4'' \\ H' \end{matrix}\right\} O_8 \qquad \left.\begin{matrix} 2H' \\ C_{10}HO_2''' \\ 2S_2O_4'' \\ H' \end{matrix}\right\} O_6$$

Thiochronsäure Euthiochronsäure.

15. März 1860.

Ueber eine eigenthümliche Säure, Diansäure, in der Gruppe der Tantal- und Niobverbindungen;

von *Fr. v. Kobell**).

Bei Bearbeitung einer neuen Auflage meiner mineralogischen Tafeln suchte ich unter andern auch möglichst unzweideutige chemische Kennzeichen für die bekannten Tantalate und Niobate zu gewinnen, und gelangte nach mancherlei Versuchen zu der Ueberzeugung, dafs in mehreren dieser Verbindungen eine Säure vorkomme, welche von der ächten Tantalsäure, wie sie z. B. im Tantalit von Kimito anerkannt, und auch von der Unterniobsäure des Niobits von Bodenmais verschieden sei. Da die bisherigen Arbeiten von H. Rose, Hermann, Wöhler u. A. gezeigt haben, dafs bei Beurtheilung dieser Säuren leicht Verwechslungen vorkommen können, weil die Reactionen je nach der Art der Behandlung und der Qualität der gebrauchten Reagentien

*) Aus den Bulletins der K. Bayr. Acad. d. Wissenschaften (II. Classe); Sitzung vom 10. März 1860.

mehr oder weniger verschieden ausfallen, so habe ich einen hieraus möglicherweise entspringenden Fehler zunächst dadurch zu beseitigen gestrebt, dafs ich sämmtliche Proben genau in derselben Weise behandelte, wie ich hiermit ausführlich angebe.

Es wurden von jeder Probe 1,5 Grm. mit 12 Grm. Kalihydrat im Silbertiegel geschmolzen und die ruhig fliefsende Masse noch 7 Minuten im Flusse erhalten, mit heifsem Wasser ausgelaugt, verdünnt, dafs die Flüssigkeit 20 Cubikzoll mafs, und nach dem Erkalten filtrirt. Das Filtrat wurde mit Salzsäure angesäuert, dann wieder mit Ammoniak neutralisirt, der Niederschlag sedimentirt und decantirt. Hierauf wurde der Niederschlag, der öfters etwas von Mangan gefärbt war, mit Aetzammoniak geschüttelt und filtrirt. Ich hatte vom Ammoniak etwas mehr genommen als nöthig gewesen wäre bei einem Gehalt von 10 pC. Wolframsäure, diese aus dem Niederschlag zu extrahiren. Durch diese Behandlung war ein etwaiger Gehalt an Wolfram- oder Molybdänsäure, der die unten angegebene Reaction hätte veranlassen können, entfernt.

Um nun möglichst gleiche Quantitäten der Niederschläge, welche frisch gefällt gebraucht werden müssen, bei den Versuchen anzuwenden, machte ich mir Trichter von Stanniol, die ich wie ein Filtrum von 1 Zoll Seitenlänge zuschnitt und in einem kleinen Porcellantrichter formte. Ein solcher Trichter wurde mit dem frisch filtrirten dickbreiigen Niederschlag mittelst einer Spatel vollgestrichen, dann in eine Porcellanschale gelegt, der Stanniol auseinander gefaltet und 1 Cubikzoll concentrirte Salzsäure von 1,14 spec. Gewicht aufgegossen, zum Kochen erhitzt und dieses 3 Minuten fortgesetzt, dabei das Blech in der Flüssigkeit fleifsig umgerührt.

Bei solcher Behandlung zeigte sich folgende Erscheinung:

1) Die Säure des *Tantalits von Kimito* und die des *Niobits von Bodenmais* färbten die Flüssigkeit bläulich (smalteblau), auf Zusatz von 1/2 Cubikzoll Wasser in ein Glas gegossen zeigte sich die Farbe *schnell verschwindend*, das Präcipitat senkte sich *ungelöst*, beim Filtriren ging die Flüssigkeit *farblos* durchs Filtrum, das anfangs bläulich gefärbte Präcipitat wurde durch mehr aufgegossenes Wasser schnell weifs.

2) Die Säuren eines sogenannten *Tantalits von Tammela von schwarzgrauem Pulver*, die des *Euxenits, Aeschynits und Samarskits* lösten sich beim Kochen mit Salzsäure und Stanniol wie oben angegeben in 2 bis 3 Minuten zu einer dunkelblauen trüben Flüssigkeit, welche mit 1/2 Cubikzoll Wasser oder etwas mehr verdünnt *vollkommen klar mit tief saphirblauer Farbe* erschien und sich ebenso filtrirte. Bei starkem Verdünnen mit dem doppelten oder dreifachen Vol. Wasser erscheint die Farbe indigblau, bläulichgrün, und nach einiger Zeit in offenen Gefäfsen olivengrün und hält sich so mit allmäligem Bleichen mehrere Stunden. Die Lösung bleibt dabei vollkommen klar. In einer verschlossenen Flasche hält sich die Farbe wochenlang. Sowohl bei den Proben von 1) als bei denen von 2) setzte ich das Kochen auch länger, bis zur ziemlichen Concentration der Flüssigkeiten fort, setzte dann die Hälfte Wasser zu und gofs das Ganze in ein Glas; die Erscheinungen blieben dieselben, die Säuren von 1) blieben ungelöst und filtrirten farblos, die von 2) waren klar mit blauer Farbe gelöst und filtrirten ebenso. Vom Euxenit bekam ich einmal bei solchem Einkochen eine, übrigens klare, olivengrüne Flüssigkeit, auf Zusatz von concentrirter Salzsäure und nach abermaligem Kochen mit Stanniol wurde sie wieder blau. Wenn man eine grün erhaltene Flüssigkeit dieser Art mit dem dreifachen Volum Wasser verdünnt und dann langsam bis zur Trübung eindampft und nun die gehörige Menge concentrirter Salzsäure zugiefst und einige Minuten mit Stanniol kocht, so er-

hält man auf Zusatz von etwas Wasser immer die blaue Farbe der Lösung.

Es scheint überflüssig, zu sagen, dafs eine klare blaue Flüssigkeit auch mit dieser Farbe filtrire und doch kommt der Fall vor, dafs eine solche Flüssigkeit nur von einer höchst fein suspendirten Substanz gefärbt ist und das Filtrat farblos erscheint. So verhält sich nämlich die Wolframsäure, wenn man sie aus wolframsaurem Kali mit Salzsäure fällt und den Niederschlag mit concentrirter Salzsäure und Stanniol kocht. Ich erhielt so eine dunkelblaue Flüssigkeit, welche stark verdünnt vollkommen klar und hell saphirblau erschien, aber sowohl die dunkelblaue als die verdünnte hellblaue Flüssigkeit filtrirten farblos und sich selbst überlassen wurden sie ebenfalls farblos, wenn sich das suspendirte blaue Wolframoxyd, welches dabei seine Farbe behält, abgesetzt hatte.

Aus der erwähnten blauen Lösung der fraglichen Säure ist das Zinn leicht durch einen Strom von Schwefelwasserstoffgas zu entfernen und aus dem Filtrat die Säure wieder zu gewinnen, indem man sie mit Ammoniak fällt. Der Niederschlag giebt durch Kochen mit Salzsäure und Stanniol wieder die blaue Lösung. Wenn man die vom Schwefelzinn abfiltrirte Flüssigkeit (welche wegen der nöthigen Verdünnung farblos ist) langsam eindampft, so trübt sie sich bei starker Concentration. Auf Zusatz von etwas Wasser löst sich die Trübung wieder und nun bringt zugesetzte concentrirte Salzsäure einen weifsen Niederschlag hervor. Hat man die Salzsäure in gehöriger Menge zurückgesetzt und kocht nun mit Einlegung eines Stanniolblechs, so zeigt sich die besprochene Erscheinung. Die Flüssigkeit wird tief blau und zeigt sich in ein Glas gegossen trübe, auf Zusatz von der Hälfte Wasser aber hellt sie sich auf und steht wie ein klarer Saphir im Glase. Man kann den ersten Niederschlag aus der Kalilösung durch Kochen mit etwas Salzsäure von einigem Mangangehalt reinigen

und mit mäfsig starker Schwefelsäure kochen, ohne dafs er die Eigenschaft, sich mit Salzsäure und Stanniol zu lösen, verliert. Eine so gereinigte Säure ist weifs, nimmt beim Glühen eine sehr blafs gelbliche Farbe an, die sie nach dem Erkalten wieder verliert, und sieht porcellanartig aus.

Vor dem Löthrohr löst sie sich in Borax und Phosphorsalz, ohne das Glas weder im Oxydations- noch im Reductionsfeuer zu färben. Ist das Boraxglas gesättigt, so bleibt es bei gutem Feuer nach dem Erkalten klar, bei abermaligem Anwärmen wird es dann trüb und emailartig.

Wenn man die erwähnte Säure statt mit Zinn, mit Zink und Salzsäure kocht, so erhält man die blaue Lösung nicht, das Präcipitat der Säure wird zwar blau, filtrirt aber farblos und entfärbt sich mit Wasser ohne merklich gelöst zu werden. Nur mit sehr viel Salzsäure und Zink konnte ich eine schmutziggrünliche Lösung erhalten, die aber mit der Hälfte Wasser verdünnt sich schnell bleichte, schwach grünliche Farbe zeigte und opalisirte.

Wenn man gleiche Quantitäten von der fraglichen Säure, von der Tantalsäure und der Unterniobsäure mit concentrirter Salzsäure ohne Zinn, in einem Trichter von Platinblech gemessen, in dem Verhältnifs wie oben angegeben 3 Minuten lang kocht und dann in ein Glas ausgiefst, so geben alle drei gelbliche milchige Flüssigkeiten; setzt man dann Wasser zu, so klärt sich schon mit einer sehr geringen Quantität die fragliche Säure vollkommen, während die Tantal- und Unterniobsäure auch bei Zusatz der vier- und fünffachen Quantität Wasser ungelöst bleiben.

Wenn man die erwähnte Metallsäure frisch gefällt mit verdünnter Schwefelsäure (1 Vol. concentrirte Säure, 5 Vol. Wasser) zum Kochen erhitzt, die trübe Flüssigkeit in ein Glas giefst und Körner von destillirtem Zink hineinwirft, so färbt sich nach einigen Minuten die vorher weifse Säure

ziemlich stark smalteblau, auch dunkelblau, und behält diese Farbe bei Zusatz von Wasser ziemlich lange, filtrirt übrigens farblos. In diesem Verhalten hat sie Aehnlichkeit mit der Unterniobsäure, während die Tantalsäure in gleicher Weise behandelt nur blafsblau gefärbt wird und auf Zusatz von Wasser diese Farbe sogleich verliert. Dieses verschiedene Verhalten von Tantalsäure und Unterniobsäure ist schon von H. Rose als characteristisch erwähnt worden; als ich den Versuch, nämlich durch Anwendung der Siedehitze, abänderte, ging die Wirkung nur viel rascher vor sich und wurde der Unterschied der Farben merklicher. Ich halte diese Reaction zur Unterscheidung der Tantalsäure von den ähnlichen anderen Säuren für die sicherste, wenn man nämlich nicht auf das Verhalten der Chloride u. s. w. eingehen will. Für die qualitative Prüfung wäre daher die Untersuchung einer Säure damit zu beginnen, sie aus der Kalilösung wie angegeben zu fällen und mit dem frisch gefällten Präcipitat unter Berücksichtigung der oben angegebenen Mafse die Löslichkeit mit Salzsäure und Stanniol zu untersuchen. Löst sich die Säure nicht zur blauen Flüssigkeit, wenn nach drei Minuten Kochen 1/2 oder 1 Cubikzoll Wasser zugegossen wird, so ist sie Tantalsäure oder Unterniobsäure, und der Versuch mit Schwefelsäure und Zink wird hier weiter entscheiden. Ich glaube wenigstens, dafs damit die Bestimmungen in Beziehung auf Richtigkeit mindestens dieselbe Wahrscheinlichkeit haben werden, als mit andern Mitteln, die bisher angewendet wurden, und, wie die mehrfach wechselnden Deutungen der Säuren des Euxenits, Yttertantals, Samarskits u. s. w. zeigen, keine ganz verlässigen Resultate gegeben haben.

Was nun die von mir aufgefundene Säure betrifft, welche sich mit Salzsäure und Zinn so merkwürdig leicht zu der erwähnten blauen Flüssigkeit löst, so ist sie durch dieses Verhalten sicher und leicht sowohl von der Tantalsäure als von

der Unterniobsäure zu unterscheiden, und offenbar weit schärfer als Tantal- und Unterniobsäure unter sich, und scheint mir die oben beschriebene Art ihrer Darstellung und die Vergleichung mit ähnlichen unter ganz gleichen Umständen den Gedanken an eine etwaige Allotropie oder an eine bisher nicht beachtete Oxydationsstufe des Tantals oder Niobs auszuschliefsen und die Säure als eine eigenthümliche anzusprechen zu sein. Bekanntlich hat schon Hermann vor längerer Zeit im Samarskit (dem früheren Uranotantal) eine eigenthümliche Säure angenommen, die er Ilmensäure nannte, es fehlten ihm aber die Mittel, diese Säure scharf genug zu characterisiren, und konnte H. Rose damals Punkt für Punkt für seine Niobsäure (jetzt Unterniobsäure) nachweisen, was Hermann für die Ilmensäure als eigenthümlich geltend machen wollte, so dafs Hermann seine Säure zuletzt dem Niob zugeordnet und als eine niobig-niobsaure Verbindung erklärt hat*). Dafs die von mir gefundene Säure ein Oxyd des Niobs sei, ist nach den bestehenden Erfahrungen nicht anzunehmen; denn wäre sie ein niedereres Oxyd als die vorkommende Unterniobsäure, so müfste sie beim Schmelzen mit Kali in einem offenen Tiegel in diese Unterniobsäure übergehen, da nach H. Rose das Niob selbst durch kochendes Kali zu unterniobsaurem Kali aufgelöst wird, wäre sie aber ein höheres Oxyd als die Unterniobsäure, so müfste sie bei der Reduction mit Zinn ebenfalls in diese übergeführt werden und sich daher weder in Salzsäure unter den erwähnten Verhältnissen auflösen, noch der Lösung die blaue Farbe ertheilen, wie es doch der Fall ist. Gleiches gilt, wenn man sie als ein Oxyd des Tantals betrachten wollte, sie müfste bei der erwähnten Behandlung immer zur bekannten Tantalsäure werden und

---

*) Nach Hermann färbt sie vor dem Löthrohr das Phosphorsalz dunkelbraun.

sich daher auch wie diese verhalten, was nicht stattfindet. Es hat seiner Zeit H. Rose gezeigt, dafs die Metallsäure des Bodenmaiser Tantalits verschieden sei von der einiger finnländischen Tantalite und hat sie zum Unterschied Niobsäure (gegenwärtig Unterniobsäure) genannt und den bis dahin sogenannten Tantalit als Niobit bezeichnet; nach meinen Versuchen findet nun derselbe Fall statt mit den Säuren des Tantalits von Kimito und des von mir untersuchten von Tammela, ich will daher die Säure von diesem, welche die Verschiedenheit zunächst anzeigte, nach der Diana taufen und *Diansäure* nennen, das Radical *Dian, Di,* und das diese Säure enthaltende Mineral von Tammela — *Dianit.*

Aufser den angegebenen Mineralien scheint diese Säure ebenfalls, doch weniger rein, im Tantalit aus Grönland, im Pyrochlor vom Ilmengebirg und im braunen Wöhlerit (den gelben habe ich nicht untersucht) enthalten zu sein, doch konnte ich von diesen Mineralien nur kleine Quantitäten anwenden und die nöthigen Untersuchungen nicht vollständig genug anstellen. Ein kleines Stück von schwarzem Yttertantal, angeblich von Ytterby, gab die Reaction der Diansäure, eine zweite Probe aber aus der Leuchtenberg'schen Sammlung, deren spec. Gewicht ich bestimmen konnte und 5,55 fand, liefs die Säure als Tantalsäure erkennen. Die erstere Probe ist also eine andere Species, deren spec. Gewicht ich nicht bestimmen konnte.

Wenn derlei Verbindungen zugleich Titansäure enthalten, so findet sich diese in dem von der Kaliauslaugung bleibenden Rückstand und kann darin leicht aufgefunden werden, selbst wenn dieser Rückstand noch einen kleinen Antheil Diansäure enthält. Man kocht den Rückstand mit concentrirter Salzsäure, filtrirt und kocht das Filtrat mit Einlegung eines Stanniolblechs weiter. Ist keine Diansäure, aber Titansäure vorhanden, so färbt sich die Flüssigkeit beim Concentriren schön viol-

blau und diese Farbe ändert sich sehr characteristisch beim Verdünnen mit Wasser in *rosenroth.* Letztere Farbe behält die Flüssigkeit mehrere Tage und länger. Enthält die Lösung neben der Titansäure noch etwas Diansäure, so dominirt die blaue Farbe der letztern, beim Verdünnen aber kommt in einem offenen Glase nach einigen Stunden die Rosenfarbe der Titansäure zum Vorschein, weil die Färbung der Diansäure allmälig verschwindet. Auf diese Weise erkannte ich den Gehalt an Titansäure (wie er auch auf anderem Wege nachgewiesen ist) im Aeschynit, Pyrochlor und Euxenit.

Ob die genannten Species in allen Varietäten und von allen Fundorten meine Diansäure enthalten, kann ich natürlich nicht sagen, bei den Tantaliten von Tammela ist sogar erwiesen, dafs vielleicht die Mehrzahl Tantalsäure enthält. Das spec. Gewicht dürfte wohl dabei besonders zu beachten sein. Das von mir untersuchte Mineral von Tammela, der Dianit, hat nämlich ein spec. Gewicht von 5,5, während die von H. Rose, Weber, Jacobson, Brooks, Wornum und Nordenskiöld anasysirten Tantalite von daher 7,38 bis 7,5 und mehr zeigten; auch der Tantalit von Kimito, aus welchem ich die zur Untersuchung gebrauchte Tantalsäure darstellte, hat ein Gewicht von 7,06. Das Strichpulver des Dianits ist ferner, wie schon gesagt, schwarzgrau, während es bei den von Jacobson analysirten Tantaliten von Tammela dunkelbraunroth angegeben wird, wie beim Tantalit von Kimito.

Uebrigens hat der Dianit ganz das Aussehen der finnländischen Tantalite. Die untersuchte Probe wurde von einem gegen zwei Zoll grofsen tafelförmigen zerbrochenen Krystall genommen, an welchem aber nur zwei Flächen vorhanden sind. Ihr Neigungswinkel zu einander, mit dem Anleggoniometer gemessen, beträgt nahezu 151°; ob das die Flächen t und r bei Naumann (Tantalit), oder t und q sind, oder andere, ist natürlich nicht zu bestimmen. Vor dem Löthrohr

zeigt der Dianit gegen den Tantalit von Kimito verglichen keine merkliche Verschiedenheit.

Der von mir untersuchte Samarskit ist vom Ilmengebirg; ich gebrauchte ganz reine frische Stücke mit muschligem Bruch und starkem, etwas metallähnlichem Glasglanz. Der Euxenit ist von Alva bei Arendal (von Krantz bezogen), der Aeschynit vom Ilmengebirg aus der Leuchtenberg'-schen Sammlung.

Während ich Obiges niederschrieb, schickte ich etwas von der Säure des erwähnten Dianits an Herrn Prof. H. Rose und theilte ihm das Wesentliche des Aufsatzes mit, indem ich ihn bat, mir seine Ansicht über den Fall auszusprechen. Professor Rose hatte die Güte, das Chlorid dieser Säure darzustellen und schrieb mir, dafs er dabei eine Spur von Wolframsäure gefunden habe, dafs von dieser wohl die von mir beschriebenen Reactionen herrühren könnten, und er rathe zunächst, die Säure nach seiner Methode durch Schmelzen mit kohlensaurem Natron und Schwefel u. s. w. zu reinigen. Der Fall sei ähnlich dem, welcher Hermann getäuscht habe.

Ich hatte nun wohl an der so leichten Auflöslichkeit der Diansäure in Salzsäure ceteris paribus verglichen mit der ächten Tantal- und Unterniobsäure ein characteristisches Kennzeichen für jene erkannt, aber nachzuweisen, dafs auch das Blaufärben mit Salzsäure und Zinn der fraglichen Säure angehöre und nicht von Wolframsäure herrühre, war zu ihrer Characteristik wenigstens ebenso wesentlich zu achten. Bei der angegebenen Behandlung mit Ammoniak konnte freilich nur wenig Wolframsäure die Diansäure verunreinigen, aber gleichwohl konnte man das Blaufärben dieser zuschreiben. Der Plan, hierüber klar zu werden, war bald gemacht. Ich versuchte zunächst die nichtfärbende Tantal- und Unterniobsäure durch Zusatz von Wolframsäure zum Färben zu bringen

und dann zu sehen, in wie weit eine so gemischte Säure durch Ammoniak, wie ich in meinen ersten Versuchen gethan, zu reinigen sei. Ich bereitete wolframsaures Kali von bestimmtem Gehalt und mischte es mit Lauge von Tantalsäure in solchem Verhältnifs, dafs auf 84 Theile Tantalsäure 16 Theile Wolframsäure kamen, gleichsam der Kalilösung eines Tantalits entsprechend, der nur aus Tantal- und Wolframsäure bestand. Das Gemisch wurde zu gleichen Theilen (mit einem graduirten Glase gemessen) in zwei Portionen getheilt und mit Salzsäure gefällt. Der Niederschlag der einen Portion wurde decantirt und filtrirt, und dann ein Stannioltrichter von 1 Zoll Seitenlänge damit gefüllt, wie oben beschrieben mit 1 Cubikzoll Salzsäure von 1,14 sp. G. 3 Minuten gekocht, $1^1/_2$ Cubikzoll Wasser zugegossen und filtrirt. Das Filtrat war grünlichgelb, auf Zusatz von noch 1 Cubikzoll Wasser war die Flüssigkeit gelblich, das Präcipitat *nicht gelöst* und nach 24 Stunden setzte die abgegossene Flüssigkeit ein dunkelblaues Präcipitat ab. Derselbe Versuch ebenso mit derselben Quantität mit der Unterniobsäure angestellt, gab ein olivengrünes Filtrat, nach 24 Stunden nicht viel verändert. Neu eingekocht färbte es sich blau und filtrirte auch so. Die Unterniobsäure war dabei eben so wenig gelöst worden, als die Tantalsäure bei dem ähnlichen Versuch. Als ich aber die Niederschläge der gemischten Säuren mit Ammoniak (es war durch einen Versuch ausgemittelt worden, wieviel etwa nöthig sei, das enthaltene Quantum Wolframsäure zu lösen) schüttelte, sedimentirte, decantirte und filtrirte, verhielten sich die so behandelten Präcipitate, in derselben Weise mit Salzsäure und Stanniol 3 Minuten gekocht und mit $^1/_2$ Cubikzoll Wasser verdünnt, fast ganz wie die unmittelbar aus den betreffenden Mineralien erhaltenen, die Flüssigkeit der Tantalsäure ging farblos durch's Filtrum, die der Niobsäure mit einem schwachen Stich ins Grünliche.

Diese Versuche beweisen, dafs die Tantal- und Unterniobsäuren, auch wenn sie sehr viel Wolframsäure enthalten, durch Ammoniak wenigstens in so weit gereinigt werden können, um die tiefblaue Farbe der Diansäure *nicht* hervorzubringen, dafs ferner ein Gehalt dieser Säuren an Wolframsäure ihre Auflöslichkeit in Salzsäure unter den gegebenen Verhältnissen *nicht* erhöht. Letzteres Ergebnifs, obwohl vorauszusehen, war mir noch wichtiger als das Fehlen der blauen Farbe, denn dafs die Trennung der Wolframsäure mit Ammoniak nur eine unvollkommene ist, davon habe ich mich bei derlei Versuchen wohl überzeugt. Um aber die letzten Zweifel über etwa mitwirkende Wolframsäure bei erwähntem Blaufärben zu beseitigen, wurde die Säure des Dianits von Tammela auch nach der von H. Rose vorgeschriebenen Methode auf's sorgfältigste gereinigt. Es wurde die filtrirte Säure so lange getrocknet, bis sie sich wohl zerreiben liefs; ich nahm 0,5 Grm., rieb sie mit 1,5 Grm. kohlensaurem Natron zusammen und rieb noch 0,5 Schwefel dazu. Ich schmolz das Gemenge in einem bedeckten Porcellantiegel über der Gaslampe, löste dann mit Wasser auf, decantirte u. s. w. und brachte die rückständige Säure mit Schwefelammonium in ein verschliefsbares Glas, schüttelte fleifsig um und liefs sie so 24 Stunden, dann decantirte ich zweimal, kochte mit verdünnter Salzsäure, wusch aus und schlofs endlich die Metallsäure mit Kalihydrat im Silbertiegel wieder auf, fällte mit Salzsäure und filtrirte. Mit der vollkommen farblosen Säure wurde wie oben beschrieben ein Stanniol-trichter gefüllt, 1 Cubikzoll concentrirte Salzsäure zugegossen und 3 Minuten die Flüssigkeit im Sieden erhalten. Hierauf in ein Glas gegossen zeigte sie sich tiefblau und trübe, auf Zusatz der nöthigen Wassermenge aber gab sie eine prachtvoll saphirblaue, vollkommen klare Lösung, ohne eine Spur ungelösten Präcipitats. Somit ist kein Zweifel, dafs nicht

nur die so sehr verschiedene Löslichkeit ceteris paribus in Salzsäure die Diansäure von der Tantal- und Niobsäure unterscheidet, sondern dafs ihr auch die Eigenschaft des Blaufärbens unter den angeführten Verhältnissen angehört, welche den anderen Säuren fehlt.

In gleicher Weise reinigte ich die Säure des Euxenit und Samarskit, und sie verhielten sich ganz wie ich es beobachtet habe, als ich einen etwaigen Gehalt an Wolframsäure einfach durch Schütteln mit etwas Ammoniak zu entfernen gesucht hatte. Die blaue Lösung war beim Dianit und Samarskit besonders tief gefärbt, fast schwarz, und mufste das doppelte und dreifache an Wasser zugesetzt werden, um die blaue Farbe deutlich zu erkennen und zu sehen, dafs die Lösung vollkommen klar sei. In einem verschlossenen Glase hielt sich die Farbe wochenlang ganz unverändert.

Die Säure des Aeschynits habe ich nicht weiter gereinigt als durch Schütteln mit Ammoniak, und da sie sich bei zwei Versuchen, abgesehen von der blauen Farbe, ebenso vollkommen löslich zeigte wie die des Dianits u. s. w., so habe ich keinen Zweifel, dafs sie Diansäure sei. Die angegebenen Versuche sind alle mehrmals wiederholt worden, besonders die mit der ächten Tantalsäure, Unterniobsäure und Diansäure des Dianits von Tammela.

Das oben erwähnte sehr seltsame Verhalten der Diansäure zum Zink gegenüber dem Zinn und gegenüber der Salzsäure für sich, veranlafste mich, noch einige Versuche zu machen. Wenn man die mit viel Salzsäure und Zink erhaltene Lösung mit etwa dem dreifachen Volum Wasser verdünnt, so hat sie eine schmutzig-gelbliche Farbe und ist momentan ziemlich durchsichtig, nach einigen Minuten aber trübt sie sich und wird undurchsichtig von einem fein vertheilten, grünlichgrauen, sich ausscheidenden Niederschlag. Nach einiger Zeit senkt sich dieser bei Zusatz von mehr

Wasser und kann decantirt werden. Die Probe mit Salzsäure und Stanniol zeigt, dafs es Diansäurehydrat ist, denn das Präcipitat löst sich, in der öfters angegebenen Weise behandelt, zur characteristischen klaren saphirblauen Lösung. Wenn man diese blaue Lösung mit Zink einige Minuten kocht, so wird mit dem Zinn auch die Diansäure ausgefällt, das Präcipitat senkt sich über dem mit schwammigem Zinn belegten Zink leicht in lichtgrauen Flocken und die überstehende Flüssigkeit ist klar und farblos. Filtrirt man den die Flocken enthaltenden Theil und kocht die dadurch gesammelte Säure mit Salzsäure und Stanniol, so erhält man auf Zusatz von etwas Wasser wieder die blaue Lösung. So verhielten sich vollkommen gleich die Säuren des Dianits von Tammela und des Samarskits vom Ilmengebirg. Zink und Zinn verhalten sich also bei den besprochenen Lösungen der Diansäure in nicht zu erwartender Weise ganz verschieden, man kann sagen entgegengesetzt.

Wer die beschriebenen Untersuchungen wiederholen will, möchte zweckmäfsig die von mir angegebenen Mafse einhalten oder im Verhältnifs gebrauchen, denn ohne diese Vorsicht können die Eigenschaften möglicherweise nicht so klar hervortreten, als es bei Einhaltung derselben geschieht.

Ueber Chelidoninsäure, eine neue Säure aus Chelidonium majus;

von *Constantin Zwenger.*

Vor mehreren Jahren liefs ich durch Herrn C. Heidenreich in meinem Laboratorium Chelidonsäure nach einer ähnlichen Methode, wie sie schon von Probst *) vorge-

*) Diese Annalen XXIX, 117.

schlagen worden ist, darstellen. Zu diesem Zweck wurde das frischblühende, in den Sommermonaten mit den Wurzeln gesammelte Schöllkraut gröblich zerstofsen und mit Wasser unter Zusatz von etwas überschüssigem kohlensaurem Natron ausgekocht. Die ausgeprefste, durch Absetzenlassen und Coliren gereinigte Flüssigkeit übersättigte man in der Wärme mit Essigsäure (Probst und Lerch nahmen hierzu Salpetersäure) und schlug die Chelidonsäure nebst den meisten anderen Säuren durch vorsichtigen Zusatz von neutralem essigsaurem Bleioxyd daraus nieder. Bei dieser Gelegenheit fand sich in der von diesem Bleiniederschlag abfiltrirten Flüssigkeit eine neue Säure, die man Chelidoninsäure nennen kann, und deren Darstellung mir auf folgende Weise gelang.

Das Filtrat wurde nämlich so lange mit basisch-essigsaurem Bleioxyd versetzt, als noch eine Fällung entstand, und der ausgewaschene schmutzgigelbe, mit Wasser angerührte Niederschlag in der Wärme mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Ein Ueberschufs von Bleiessig mufste beim Fällen sorgfältig vermieden werden, weil sonst das niedergeschlagene chelidoninsaure Bleioxyd leicht wieder gelöst worden wäre. Beim Eindampfen auf dem Wasserbad hinterliefs die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit einen stark sauren Syrup, der so lange mit kochendem Aether ausgezogen wurde, als derselbe noch freie Säure aufnahm. Nachdem der Aether aus der so gewonnenen Lösung durch Destillation entfernt worden war, schied sich über Nacht aus der rückständigen dunkelrothen Flüssigkeit die Chelidoninsäure in harten warzigen, gelb gefärbten Krystallen aus. Da diese Krystalle, die durch wiederholtes Umkrystallisiren aus verschiedenen Lösungsmitteln nie vollkommen rein erhalten werden konnten, sich leicht unter Zurücklassung einer sehr geringen Menge Kohle sublimiren liefsen, so wurden dieselben zwischen zwei Uhrgläsern der

Sublimation unterworfen und das erhaltene blendendweifse Sublimat gewöhnlich aus Wasser oder Aether umkrystallisirt. Wie aus dieser Darstellungsmethode schon hervorgeht, so war hierbei eine Verunreinigung dieser neuen Säure durch Chelidonsäure vollkommen ausgeschlossen, da ja bekanntlich letztere nach den Angaben von Probst und Lerch beim Erhitzen total, ohne ein Sublimat zu liefern, zersetzt wird.

Die Chelidoninsäure löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether und krystallisirt aus der wässerigen Lösung in farblosen, harten, wasserfreien, wohlausgebildeten klinorhombischen Tafeln. Sie schmeckt und reagirt stark sauer, zerlegt kohlensaure Salze mit Leichtigkeit und löst selbst metallisches Eisen rasch unter Wasserstoffentwickelung auf. Die Chelidoninsäure trägt mithin den Character einer starken Säure. Bei sehr schwachem Erwärmen zeigt sie einen angenehmen aromatischen Geruch und schmilzt bei ungefähr 195° C. zu einer farblosen ölartigen Flüssigkeit, die beim Erkalten wieder strahlig-krystallinisch erstarrt. Sie sublimirt leicht, zum Theil schon vor dem Schmelzen, ohne einen Rückstand zu hinterlassen. Der Dampf dieser Säure wirkt in hohem Grade reizend auf die Respirationsorgane und die geringste eingeathmete Menge dieses Dampfes ruft einen ausnehmend heftigen, anhaltenden Husten hervor. Durch neutrale Bleisalze wird die Chelidoninsäure, wodurch sie sich wesentlich von der Chelidonsäure unterscheidet, nicht gefällt, dagegen entsteht mit Bleiessig ein weifser, schwerer, krystallinischer Niederschlag, der sowohl in freien Säuren, wie in überschüssigem Bleiessig wieder leicht löslich ist. Mit salpetersaurem Silberoxyd erhält man einen weifsen, schwerlöslichen, krystallinischen Niederschlag. Concentrirte Salpetersäure verwandelt die Chelidonsäure in Oxalsäure.

I. 0,1661 Grm. über Schwefelsäure getrockneter Säure

gaben mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt 0,0832 Grm. Wasser und 0,2558 Grm. Kohlensäure.

II. 0,1973 Grm. Substanz gaben 0,0962 Grm. Wasser und 0,3029 Grm. Kohlensäure.

Diese Zahlen geben in 100 Theilen :

	I.	II.
Kohlenstoff	42,00	41,87
Wasserstoff	5,56	5,41
Sauerstoff	52,44	52,72
	100,00	100,00.

Aus diesen Analysen läfst sich für die Chelidoninsäure als einfachster Ausdruck die Formel $C^{14}H^{11}O^{13}$ berechnen, welche in 100 Theilen giebt :

14 Aeq. Kohlenstoff	84	42,21
11 „ Wasserstoff	11	5,52
13 „ Sauerstoff	104	52,27
	199	100,00.

0,564 Grm. bei 100° C. getrocknetes chelidoninsaures Bleioxyd, welches durch vorsichtiges Fällen einer concentrirten wässerigen Lösung der Chelidoninsäure mit Bleiessig dargestellt war, gaben 0,130 Grm. Bleioxyd und 0,2246 Grm. Blei = 61,20 pC. Blei. Die Formel $C^{14}H^{8}Pb^{3}O^{13}$ verlangt 61,30 pC.

Diese Analysen wurden von Herrn W. Uloth ausgeführt.

Die Chelidoninsäure ist demnach wahrscheinlich eine dreibasische Säure und reiht sich sowohl hierin, als auch hinsichtlich ihrer Zusammensetzung der Chelidonsäure an :

Chelidonsäure	Chelidoninsäure
$C^{14}H^{5}O^{13}$	$C^{14}H^{11}O^{13}$.

Die Formel der Chelidoninsäure unterscheidet sich von der der Chelidonsäure merkwürdigerweise nur durch einen Mehrgehalt von 6 Aeq. Wasserstoff, und es liegt defshalb

die Vermuthung nahe, dafs die Chelidonsäure aus der Chelidoninsäure entstanden sein könne.

Trotzdem, dafs ziemlich bedeutende Quantitäten Schöllkraut in Arbeit genommen waren, konnten damals doch nur einige wenige Gramme reiner Säure als Ausbeute gewonnen werden. In den zwei darauffolgenden Jahren erhielt man dagegen leider nur Spuren von dieser Säure, obgleich noch gröfsere Mengen verbraucht und verschiedene Darstellungsmethoden versucht worden sind. Da ich unter diesen Umständen die fernere Bearbeitung dieses Gegenstandes aufgegeben habe, so veröffentliche ich diese Resultate in ihrer Unvollständigkeit hauptsächlich nur defswegen, um andere Chemiker, die sich zufälligerweise mit der Darstellung der Chelidonsäure beschäftigen, auf diese neue, nicht uninteressante Säure aufmerksam zu machen.

Untersuchungen über die metallhaltigen organischen Radicale;

von *A. Cahours.*

(Schlufs der S. 255 abgebrochenen Abhandlung.)

Stannäthyl-Verbindungen.

Stannäthyloxyd. — Giefst man eine alkoholische Lösung von Jod-Stannäthyl in eine mit ihrem gleichen Volumen Alkohol versetzte wässerige Lösung von Ammoniak, so scheidet sich eine gallertartige Masse ab, welche aus Stannäthyloxyd besteht. Ein Ueberschufs von Ammoniak löst diesen Niederschlag nicht; auch in Kalilauge ist derselbe unlöslich.

Um das Stannäthyloxyd ganz rein zu erhalten, giebt man die gallertartige Masse auf ein Filter, und wascht sie nach einander mit heifsem Wasser und siedendem Alkohol, bis die Waschflüssigkeit weder Ammoniak noch eine Jodverbindung enthält. Man trocknet die Substanz alsdann im Wasserbad und zuletzt im trocknen leeren Raume.

So dargestellt ist das Stannäthyloxyd ein weifses vollkommen amorphes, in kaltem oder heifsem Wasser wie auch in Alkohol oder Aether unlösliches Pulver. Es löst sich leicht in Chlorwasserstoff-, Bromwasserstoff- und Jodwasserstoffsäure; die Lösungen geben bei freiwilligem Verdunsten schöne farb- und geruchlose Prismen von Chlor-, Brom- oder Jod-Stannäthyl. Siedende Essigsäure und Ameisensäure geben mit Stannäthyloxyd zähe Producte, welche bei dem Erkalten zu krystallinischen Massen erstarren; diese Substanzen lösen sich leicht in Alkohol, namentlich in heifsem, und scheiden sich bei dem Verdunsten der Lösungen in schönen farblosen Tafeln aus. Buttersäure und Valeriansäure verhalten sich in analoger Weise. Eine siedende verdünnte Weinsäurelösung löst das Stannäthyloxyd; bei dem Erkalten bilden sich kleine Prismen von weinsaurem Stannäthyloxyd. Oxalsäure bildet mit dem Stannäthyloxyd eine unlösliche Verbindung. Salpetersäure und Schwefelsäure lösen dieses Oxyd namentlich in der Wärme leicht auf; bei dem Verdunsten dieser Lösungen erhält man deutlich krystallisirte Salze. Verdünnte Lösungen von Aetzkali, Natron oder Ammoniak lösen das Stannäthyloxyd nicht auf und zersetzen es auch nicht; anders verhält sich eine sehr concentrirte Auflösung beim Erhitzen. Destillirt man Stannäthyloxyd mit überschüssigem wässerigem Aetzkali, so zersetzt es sich unter Bildung eines sehr flüchtigen Products, das man in einer gut abgekühlten Vorlage in Form von stark-stechend riechenden, geröthetes Lackmuspapier stark bläuenden farblosen Prismen aufsammeln kann und

welches aus Sesquistannäthyloxyd besteht; aufserdem bildet sich zinnsaures Kali; der Vorgang läfst sich leicht erklären entsprechend der Gleichung : $3\,Sn(C_4H_5)O + KO = KO, SnO_2, + Sn_2(C_4H_5)_3O$. Phosphorsuperchlorid wirkt auf Stannäthyloxyd bei gelindem Erwärmen lebhaft ein; bei der Destillation sammelt sich in einer gut abgekühlten Vorlage eine stark rauchende Flüssigkeit, in welcher sich dünne Krystalle absetzen; Wasser zersetzt diese Flüssigkeit, die aus Phosphoroxychlorid besteht, ohne die Krystalle anzugreifen; letztere erwiesen sich nach dem Waschen mit kaltem Wasser, Auspressen zwischen Fliefspapier und wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol als Chlor-Stannäthyl (gefunden wurden 19,28 pC. Kohlenstoff, 4,17 Wasserstoff, 28,87 Chlor; nach $Sn(C_4H_5)Cl$ berechnen sich 19,43 pC. Kohlenstoff, 4,05 Wasserstoff, 28,74 Chlor); der Vorgang findet statt entsprechend der Gleichung $2\,Sn(C_4H_5)O + PCl_5 = PO_2Cl_3 + 2\,Sn(C_4H_5)Cl$.

Die Zusammensetzung des Stannäthyloxyds ergab sich entsprechend der Formel $Sn(C_4H_5)O$:

	Gefunden			Berechnet	
Kohlenstoff	24,86	24,74	C_4	24	25,00
Wasserstoff	5,37	5,41	H_5	5	5,21
Zinn	—	—	Sn	59	61,45
Sauerstoff	—	—	O	8	8,34
				96	100,00.

Chlor-Stannäthyl. — Diese Verbindung bildet bald seideartig glänzende lange Nadeln, bald farblose Prismen oder Tafeln. Beim Erhitzen schmilzt sie gegen 60° und siedet dann bei 220° ohne Zersetzung. Bei gelindem Erhitzen sublimirt sie zu blendend weifsen dünnen Nadeln. Sie ist in Wasser, namentlich in siedendem, ziemlich löslich; in Alkohol und in Aether ist sie noch reichlicher löslich. Die Zusammensetzung ergab sich entsprechend der Formel :

$$Sn(C_4H_5)Cl :$$

	Gefunden				Berechnet	
Kohlenstoff	19,01	19,19		C_4	24,0	19,42
Wasserstoff	4,15	4,15		H_5	5,0	4,05
Zinn	—	—		Sn	59,0	47,81
Chlor	28,31	28,46	28,81	Cl	35,5	28,72
					123,5	100,00.

Um diese Formel zu controliren und das Aequivalentgewicht dieser Substanz festzustellen, habe ich noch die Dampfdichte derselben bestimmt. Diese ergab sich für 268° = 8,710; sie berechnet sich für die Formel $Sn(C_4H_5)Cl$ und eine Condensation auf 2 Volume zu 8,553. Eine zweite, für 282° ausgeführte Bestimmung der Dampfdichte ergab diese = 8,618. Um das wahre Aequivalent des Chlor-Stannäthyls zu haben, müfste man also die angeführte Formel verdoppeln.

Brom-Stannäthyl. — Diese Verbindung, welche der Jod- und der Chlorverbindung in hohem Grade ähnlich ist, bildet lange weifse Nadeln, die, wenn durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigt, ganz geruchlos sind oder doch nur einen sehr schwachen campherartigen Geruch haben. Sie schmilzt schon bei schwachem Erwärmen und destillirt zwischen 232 und 233°. Man kann sie entweder darstellen durch Behandlung des Stannäthyloxyds mit Bromwasserstoffsäure, oder durch Behandlung des Sesquistannäthyls mit überschüssigem Brom und Destillation des Productes, wo zuerst eine heftigreizend riechende Flüssigkeit (Brom-Sesquistannäthyl) übergeht, während die letzten Portionen des Destillats, die aus Brom-Stannäthyl bestehen, zu dünnen Nadeln erstarren. Man reinigt sie durch Pressen zwischen Fliefspapier und Umkrystallisiren aus Alkohol. Das Brom-Stannäthyl löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether. Seine Zusammensetzung ergab sich entsprechend der Formel $Sn(C_4H_5)Br$:

	Gefunden			Berechnet	
Kohlenstoff	14,07		C_4	24	14,28
Wasserstoff	2,82		H_5	5	2,95
Zinn	—		Sn	59	35,15
Brom	47,45	47,56	Br	80	47,62
				168	100,00.

Zinn und Bromäthyl wirken in verschlossenen Gefäfsen bei 150° auf einander ein. Als nach 30 stündigem Erhitzen die Röhren geöffnet wurden, entwich Gas; die Röhren enthielten eine grünliche Flüssigkeit, in welcher weifse Krystalle von Brom-Stannäthyl schwammen.

Die Dampfdichte des Brom-Stannäthyls fand ich für 295° = 11,640; nach der Formel $Sn(C_4H_5)Br$ berechnet sie sich für eine Condensation auf 2 Volume zu 11,489.

Fluor-Stannäthyl. — Stannäthyloxyd löst sich leicht in Flufssäure, und diese Lösung giebt bei dem Verdunsten schöne Prismen von Fluor-Stannäthyl, deren Zusammensetzung $Sn(C_4H_5)Fl$ ist.

Schwefelsaures Stannäthyloxyd. — Das Stannäthyloxyd löst sich leicht, namentlich in der Wärme, in verdünnter Schwefelsäure. Die Lösung setzt bei freiwilligem Verdunsten schöne Krystallblättchen ab, die in Alkohol und in Wasser löslich sind. Bei der Destillation wird dieses Salz vollständig, unter Bildung heftig-reizend riechender Producte, zersetzt. Seine Zusammensetzung ergab sich entsprechend der Formel $Sn(C_4H_5)O, SO_3$:

	Gefunden			Berechnet	
Kohlenstoff	17,41	17,47	C_4	24	17,64
Wasserstoff	3,72	3,88	H_5	5	3,67
Zinn	—	—	Sn	59	43,41
Sauerstoff	—	—	O	8	5,89
Schwefelsäure	29,66	29,22	SO_3	40	29,39
				136	100,00.

Salpetersaures Stannäthyloxyd. — Dieses Salz wird entweder durch Zersetzung nach doppelter Wahlverwandtschaft aus Jod-Stannäthyl und salpetersaurem Silberoxyd erhalten, oder durch Auflösen von Stannäthyloxyd in verdünnter Salpetersäure. Es krystallisirt bei dem freiwilligen Verdunsten der Lösung in, oft ziemlich grofsen, Prismen. Es ist leicht löslich in Wasser und in Alkohol. Bei dem Erhitzen in geschlossenen Gefäfsen schmilzt es zuerst, dann decrepitirt es und zersetzt es sich; der dabei sich entwickelnde Dampf riecht nach Salpeteräther. Es ergab bei der Analyse 16,05 pC. Kohlenstoff, 3,48 Wasserstoff, 9,21 Stickstoff; nach der Formel $Sn(C_4H_5)O, NO_5$ berechnen sich 16,00 pC. Kohlenstoff, 3,33 Wasserstoff, 9,33 Stickstoff.

Oxalsaures Stannäthyloxyd ist in Wasser unlöslich. Man erhält es entweder durch directe Verbindung des Stannäthyloxyds mit Oxalsäure oder bei Mischung der Lösungen von oxalsaurem Ammoniak und Jod-Stannäthyl durch Zersetzung beider Substanzen nach doppelter Wahlverwandtschaft. Es ist ein blendend-weifses amorphes Pulver von der Zusammensetzung $2\,Sn(C_4H_5)O, C_4O_6$ (gefunden 27,12 pC. Kohlenstoff und 3,63 Wasserstoff; berechnet 27,28 pC. Kohlenstoff und 3,78 Wasserstoff).

Ameisensaures Stannäthyloxyd. — Setzt man Stannäthyloxyd zu verdünnter Ameisensäure, so löst es sich leicht, namentlich bei dem Erwärmen. Setzt man mehr Stannäthyloxyd zu, so scheidet sich am Boden des Gefäfses ein farbloses etwas dickliches Oel aus, welches bei dem Erkalten zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Letztere wird zwischen Fliefspapier ausgeprefst und dann mit Alkohol behandelt wo sie sich leicht löst; bei dem Verdunsten der Lösung bilden sich farblose durchsichtige Prismen. Diese sind wenig löslich in Wasser, namentlich in kaltem, aber leicht löslich in Alkohol; sie haben die Zusammensetzung $Sn(C_4H_5)O, C_2HO_3$ (gefunden

26,74 u. 26,83 pC. Kohlenstoff und 4,60 u. 4,66 Wasserstoff; berechnet 27,07 pC. Kohlenstoff und 4,51 Wasserstoff); bei der Destillation werden sie theilweise zersetzt, während ein Theil ohne Zersetzung sublimirt.

Essigsaures Stannäthyloxyd. — Bei allmäligem Zusatz von Stannäthyloxyd zu siedender verdünnter Essigsäure scheidet sich ein dickes Oel ab, welches bei dem Erkalten zu einer krystallinischen Masse wird. Die überstehende wässerige Flüssigkeit giebt gleichfalls Krystalle, die besser ausgebildet sind. Decantirt man die Flüssigkeit, läfst die erstarrte Masse wie auch die einzelnen Krystalle abtropfen und löst das Ganze in Alkohol, so bilden sich bei freiwilligem Verdunsten dieser Lösung durchsichtige Prismen oder Tafeln von grofser Schönheit. Diese Krystalle sind essigsaures Stannäthyloxyd, wie diefs durch die folgenden Analysen aufser Zweifel gesetzt wird. Sie sind in Wasser, namentlich in der Kälte, nur wenig löslich, ziemlich leicht löslich aber in Alkohol, in Holzgeist und in Aether. Sie werden bei dem Erhitzen theilweise zersetzt; grofsentheils sublimirt die Substanz ohne Veränderungen zu Krystallen. Die Zusammensetzung ist $Sn(C_4H_5)O, C_4H_3O_3$ (gefunden 32,39, 32,45 u. 32,78 pC. Kohlenstoff und 5,53, 5,45 u. 5,42 Wasserstoff, berechnet 32,65 pC. Kohlenstoff und 5,44 Wasserstoff).

Buttersäure und Valeriansäure verhalten sich gegen Stannäthyloxyd in ähnlicher Weise wie Essigsäure und Ameisensäure; ihre Verbindungen haben eine entsprechende Zusammensetzung und zeigen den vollständigsten Isomorphismus.

Eine siedende Lösung von Weinsäure löst das Stannäthyloxyd, und die Lösung giebt bei dem Erkalten kleine harte deutliche Prismen. Die Citronsäure verhält sich in ähnlicher Weise.

Alle Stannäthyloxydsalze krystallisiren, wenn sie löslich sind, mit Leichtigkeit. Durch Erhitzen werden sie theilweise

oder vollständig zersetzt; sie theilen in dieser Beziehung die Eigenschaft des Oxydes selbst, welches bei dem Erhitzen vollständig zersetzt wird. Bei der trockenen Destillation aller dieser Verbindungen nimmt man den stechenden, dem des Senföls ähnlichen Geruch wahr, welcher für das Sesquistannäthyl und seine verschiedenen Verbindungen characteristisch ist.

Sesquistannäthyl-Verbindungen.

Jod-Sesquistannäthyl. — Es wurde im Vorhergehenden besprochen, dafs bei der gegenseitigen Einwirkung von Jodäthyl und Zinn sich aufser der festen krystallisirbaren Jodverbindung auch ein sehr stechend riechendes Oel bildet, welches in gröfserer Menge entsteht, wenn man an der Stelle des Zinns Legirungen dieses Metalls mit Natrium anwendet.

Durch Rectification gereinigt zeigt dieses Oel folgende Eigenschaften. Es ist eine schwere, farblose oder sehr schwache Amberfarbe zeigende Flüssigkeit. Es siedet constant zwischen 235 und 238° ohne sich zu zersetzen. Sein spec. Gewicht ist 1,833 bei 22°. Es ist sehr wenig löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und in Aether.

Es löst in der Kälte Jod auf, ohne sich zu verändern; bei dem Erwärmen verschwindet das Jod. Fährt man mit dem Zusatz von Jod fort, so kommt ein Augenblick, wo das Erwärmen nicht mehr eine Entfärbung der Flüssigkeit bewirkt; es bildet sich dann eine ätherartige, unterhalb 100° siedende Flüssigkeit, welche alle Eigenschaften des Jodäthyls hat. Bei dem Erkalten wird die Flüssigkeit zu einer Krystallmasse, welche man durch Auspressen zwischen Fliefspapier und Umkrystallisiren aus Alkohol reinigt. Die so sich ergebenden Krystalle, schöne farblose Prismen, sind Jod-Stannäthyl; die Analyse derselben habe ich schon oben mitgetheilt. Die

Einwirkung des Jods auf Jod-Sesquistannäthyl erklärt sich leicht gemäfs der Gleichung :

$$Sn_2(C_4H_5)_3J + 2\,J = 2\,Sn(C_4H_5)J + C_4H_5J.$$

Sesquistannäthyloxyd. — Eine wässerige Aetzkalilösung zersetzt das Jod-Sesquistannäthyl unter Bildung von Jodkalium und Sesquistannäthyloxyd, welches sich in dem überschüssigen Alkali auflöst. Unterwirft man das Ganze der Destillation, so verdichtet sich in der Vorlage eine Mischung von Sesquistannäthyloxyd und Wasser. Die gesättigte wässerige Lösung kann zur Darstellung der Sesquistannäthyloxyd-Salze dienen; die bei dem Erkalten festwerdende Masse reinigt man durch Auspressen zwischen Fliefspapier und wiederholte Destillationen.

So gereinigt bildet dieses Product farblose glänzende Prismen; es schmilzt zwischen 44 und 45° und destillirt bei 272°. Es löst sich in Wasser, Alkohol, Holzgeist, Aceton und Aether.

Erhält man es während einiger Zeit bei einer seinem Siedepunkte nahen Temperatur, so entwickelt sich Wasser und man erhält ein klares Oel, welches das wasserfreie Oxyd ist. Die krystallisirte Substanz ist somit ein Hydrat. Der überzeugendste Beweis hierfür liegt darin, dafs man zu dem Oel nur Wasser zuzutropfen braucht, um wieder die krystallinische Substanz hervorzubringen.

Die wässerige Auflösung besitzt stark alkalische Reaction; sie grünt den Veilchensyrup, bläut geröthetes Lackmuspapier und neutralisirt die stärksten Säuren. Um einen mit Salzsäure benetzten Glasstab bilden sich dicke Nebel, wenn man ihn dem bis zum Schmelzen erhitzten Sesquistannäthyloxyd nähert.

Die von diesem Oxyd gebildeten Salze sind fast alle löslich und krystallisiren mit gröfster Leichtigkeit; alle zeigen einen starken und stechenden Geruch. Die Chlor-, die Brom- und die Jodverbindung des Sesquistannäthyls sind flüssig und

besitzen jenen an Senföl erinnernden starken und stechenden Geruch.

Die Zusammensetzung der krystallisirten Substanz ergab sich entsprechend der Formel $Sn_2(C_4H_5)_3O, HO$:

	Gefunden		Berechnet		
Kohlenstoff	32,57	32,47	C_{12}	72	32,43
Wasserstoff	7,40	7,28	H_{16}	16	7,21
Zinn	—	—	Sn_2	118	53,15
Sauerstoff	—	—	O_2	16	7,21
				222	100,00.

Chlor-Sesquistannäthyl. — Diese Verbindung erhält man durch Behandlung des Sesquistannäthyloxyds mit Salzsäure; es scheidet sich dann ein klares Oel von noch durchdringenderem Geruch, als der der Jodverbindung ist, aus. Das spec. Gewicht dieses Oels ist = 1,428 bei 8°. Es siedet zwischen 208 und 210°. Wasser löst es in kleiner Menge, unter Annahme des Geruchs desselben. Alkohol, Holzgeist und Aether lösen es leicht. Gegen 0° erstarrt es zu durchsichtigen Prismen. Die Zusammensetzung ergab sich entsprechend der Formel $Sn_2(C_4H_5)_3Cl$:

	Gefunden		Berechnet		
Kohlenstoff	29,77		C_{12}	72,0	29,94
Wasserstoff	6,36		H_{15}	15,0	6,24
Zinn	—		Sn_2	118,0	49,07
Chlor	14,90	14,72	Cl	35,5	14,75
				240,5	100,00.

Ich habe diese Formel durch Bestimmung der Dampfdichte dieser Verbindung controlirt. Ich fand dieselbe für 285° = 8,430; sie berechnet sich für eine Condensation auf 4 Volume zu 8,355.

Brom-Sesquistannäthyl. — Man erhält diese, mit der vorhergehenden die gröfste Aehnlichkeit zeigende Verbindung durch die Einwirkung von Bromwasserstoffsäure auf das Ses-

quistannäthyloxyd. Sie ist eine farblose, äufserst heftig riechende Flüssigkeit. Sie siedet zwischen 222 und 224°. Sie ist wenig löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und in Aether. Die Zusammensetzung ist $Sn_2(C_4H_5)_3Br$:

	Gefunden	Berechnet		
Kohlenstoff	25,02	C_{12}	72	25,26
Wasserstoff	5,40	H_{15}	15	5,26
Zinn	—	Sn_2	118	41,40
Brom	28,18	Br	80	28,08
			285	100,00.

Die Dampfdichte fand ich = 9,924; sie berechnet sich = 9,822.

In Berührung mit Cyansilber erhitzt sich das Jod-Sesquistannäthyl unter Bildung von Jodsilber. Bei der Destillation des Gemenges sublimiren prächtige farblose Nadeln, die Nichts Anderes als *Cyan-Sesquistannäthyl* sind.

Schwefelsaures Sesquistannäthyloxyd. — Man erhält dieses schwefelsaure Salz entweder durch Behandlung des Sesquistannäthyloxyds mit verdünnter Schwefelsäure bis zur vollständigen Sättigung, oder durch Zersetzung von schwefelsaurem Silberoxyd und Jod-Sesquistannäthyl in alkoholischer Lösung nach doppelter Wahlverwandtschaft. Die Lösung giebt bei dem Verdunsten schöne farblose stark glänzende Prismen. Der namentlich bei dem Erwärmen ziemlich stark hervortretende Geruch dieser Verbindung erinnert schwach an den der Jodverbindung und des Oxyds. In Wasser löst dieselbe sich in geringer Menge, in Alkohol aber leicht; diese Lösung giebt bei freiwilligem Verdunsten sehr schöne Krystalle. Die Zusammensetzung wurde der Formel $Sn_2(C_4H_5)_3O, SO_3$ entsprechend gefunden :

	Gefunden		Berechnet		
Kohlenstoff	28,23	28,30	C_{12}	72	28,45
Wasserstoff	5,89	5,97	H_{15}	15	5,93
Zinn	—	—	Sn_2	118	46,64
Sauerstoff	—	—	O	8	3,17
Schwefelsäure	15,72	15,89	SO_3	40	15,81
				253	100,00.

Salpetersaures Sesquistannäthyloxyd. — Verdünnte Salpetersäure löst das Sesquistannäthyloxyd leicht auf. Die Lösung giebt beim freiwilligen Verdunsten eine syrupdicke Flüssigkeit, in welcher nur spärliche und wenig deutliche Krystalle schwimmen. Da dieses Product keine Kennzeichen einer Verbindung nach bestimmten Proportionen an sich trug, habe ich es nicht analysirt.

Ameisensaures Sesquistannäthyloxyd. — Setzt man Ameisensäure tropfenweise zu einer gesättigten wässerigen Lösung von Sesquistannäthyloxyd, so scheiden sich weifse Flocken aus, die bei geringem Erwärmen wieder verschwinden. Die Lösung wird durch Zusatz von Alkohol wesentlich befördert. Bei dem freiwilligen Verdunsten giebt die Flüssigkeit dünne Prismen, die bei dem Trocknen ein seideartiges Aussehen annehmen. Dieses Product schmilzt bei gelindem Erwärmen und sublimirt bei stärkerem Erhitzen vollständig. Es löst sich sehr leicht in starkem Alkohol. Es zeigt die reducirenden Eigenschaften der ameisensauren Salze. Seine Zusammensetzung ergab sich der Formel $Sn_2(C_4H_5)_3O, C_2HO_3$ entsprechend (gefunden 33,48 u. 33,46 pC. Kohlenstoff und 6,51 u. 6,57 Wasserstoff; berechnet 33,60 pC. Kohlenstoff und 6,40 Wasserstoff).

Essigsaures Sesquistannäthyloxyd. — Die Essigsäure verhält sich gegen das Sesquistannäthyloxyd in ähnlicher Weise wie die Ameisensäure. Man erhält ein in kaltem Wasser wenig lösliches, in siedendem Wasser löslicheres und in Alkohol noch mehr lösliches Salz, das sich bei dem freiwilligen Verdunsten der letzteren Lösung in asbestartigen langen Nadeln abscheidet, welche die gröfste Aehnlichkeit mit Caffeïn zeigen. Das essigsaure Sesquistannäthyloxyd schmilzt bei gelindem Erwärmen und sublimirt bei etwas höherer Temperatur zu einer schneeartig aussehenden Masse kleiner Nadeln; es siedet bei 230° in ganz regelmäfsiger Weise und destillirt

ohne die geringste Zersetzung zu erleiden. Durch Schwefelsäure wird es bei dem Erwärmen zersetzt; Essigsäure entwickelt sich und man erhält das entsprechende schwefelsaure Salz, das bei dem Verdunsten der Lösung in schönen Prismen krystallisirt. Das essigsaure Salz hat die Zusammensetzung $Sn_2(C_4H_5)_3O$, $C_4H_3O_3$ (gefunden 36,27 u. 36,20 pC. Kohlenstoff und 6,90 u. 6,87 Wasserstoff; berechnet 36,37 pC. Kohlenstoff und 6,82 Wasserstoff).

Buttersaures Sesquistannäthyloxyd. — Diese Verbindung ist, wie sich voraussehen liefs, dem essigsauren Salz sehr ähnlich; wie das letztere krystallisirt auch das buttersaure Salz aus der alkoholischen Lösung in der Form glänzender dünner langer Nadeln. Es ist weniger löslich in Wasser, als das essigsaure Salz, ziemlich leicht löslich in Alkohol, namentlich in der Wärme. Bei dem Erhitzen verflüchtigt es sich, ohne Zersetzung zu erleiden, zu sehr feinen Nadeln. Der Formel $Sn_2(C_4H_5)_3O$, $C_8H_7O_3$ entsprechend wurden 41,14 pC. Kohlenstoff und 7,65 Wasserstoff gefunden (es berechnen sich 41,09 pC. Kohlenstoff und 7,54 Wasserstoff).

Die Valeriansäure, die Capronsäure und die Caproylsäure geben mit dem Sesquistannäthyloxyd Verbindungen, welche mit den oben besprochenen bezüglich des äufseren Ansehens die gröfste Aehnlichkeit zeigen und ohne Zweifel auch entsprechend zusammengesetzt sind. Ich habe mich damit begnügt, ihre Bildung und die Aehnlichkeit mit dem essigsauren Salz festzustellen, ohne indessen sie zu analysiren.

Oxalsaures Sesquistannäthyloxyd. — Eine Lösung von Oxalsäure in verdünntem Alkohol löst das Sesquistannäthyloxyd, namentlich in der Wärme, leicht auf; diese Lösung giebt bei dem Verdunsten schöne farblose durchsichtige, sehr stark glänzende Prismen. Dieses Salz zersetzt sich bei dem Erhitzen; es löst sich, namentlich bei dem Erwärmen, in Wasser, Alkohol und Aether. Seine Zusammensetzung ent-

spricht der Formel $2\,Sn_2(C_4H_5)_3O, C_4O_6$ (gefunden 33,32 u. 33,55 pC. Kohlenstoff und 6,12 u. 6,21 Wasserstoff; berechnet 33,73 pC. Kohlenstoff und 6,02 Wasserstoff).

Läfst man Jod auf Sesquistannäthyl einwirken, so bildet sich aufser dem Jod-Sesquistannäthyl eine mit einem aufserordentlich starken Geruch begabte Flüssigkeit, welchen man auch bei der Untersuchung der Producte der Einwirkung des Jodäthyls auf Zinnnatriumlegirungen wahrnimmt. Diese Substanz ist eine farblose leicht bewegliche Flüssigkeit vom spec. Gewichte 1,8; sie siedet zwischen 240 und 250°; durch Ammoniak wird sie unter Bildung einer weifsen flockigen Substanz zersetzt; durch überschüssiges Jod wird sie in der Wärme zu Jod-Stannäthyl umgewandelt. Die Zusammensetzung dieser Substanz ergab sich entsprechend der Formel $Sn_2(C_4H_5)_2J$:

	Gefunden			Berechnet		
Kohlenstoff	16,05	15,69		C_8	48	15,84
Wasserstoff	3,38	3,58		H_{10}	10	3,31
Zinn	—	—		Sn_2	118	38,94
Jod	42,08	42,23	41,81	J	127	41,91
					303	100,00.

Diese Verbindung entspricht somit dem Sesquistannäthyl $Sn_2(C_4H_5)_3$, in welchem 1 Molecul Aethyl durch 1 Molecul Jod ersetzt ist.

Einwirkung des Zinns auf Jodmethyl.

Jodmethyl giebt bei der Einwirkung von reinem Zinn oder von Zinnnatriumlegirungen Producte, welche, wie sich dieses auch der Analogie nach voraussehen liefs, den vom Jodäthyl gebildeten ganz analog sind.

Erhitzt man in zugeschmolzenen Röhren Jodmethyl und reines Zinn in dünnen Blättchen auf 150 bis 160°, so verschwindet bei Anwendung von $2^1/_2$ bis 3 Th. Jodmethyl auf

1 Th. Metall das letztere nach 12 bis 15 Stunden vollständig. Nach dem Erkalten findet man als Inhalt der Röhren eine braune Flüssigkeit, in welcher bisweilen prächtige schwefelgelbe Krystalle ausgeschieden sind. Wird diese Flüssigkeit der fractionirten Destillation unterworfen, so kommt sie gegen 50° ins Sieden (es geht dann eine kleine Menge unveränderten Jodmethyls über), dann steigt der Siedepunkt allmälig, und die letzten Tropfen des Destillats gehen gegen 230° über. Der gröfste Theil des Products der Einwirkung des Zinns auf Jodmethyl destillirt zwischen 180 und 230°. Der in der Retorte bleibende Rückstand besteht aus rothem Jodzinn.

Wird das bei dieser ersten Destillation gewonnene Destillat ruhig stehen gelassen, so scheidet sich eine erhebliche Menge der bereits erwähnten schwefelgelben Krystalle ab. Wird die von ihnen getrennte Flüssigkeit einer neuen Rectification unterworfen, so beginnt das Sieden bei 180°, und die Destillation ist beendigt wenn das Thermometer 230° zeigt. Gegen die Mitte der Destillation hin wird die Flüssigkeit trübe und rothes Jodzinn scheidet sich ab.

Das von dieser zweiten Destillation herrührende Destillat setzt nach einigen Stunden noch einige rhomboëdrische Krystalle ab. Man trennt die Flüssigkeit wiederum von denselben und rectificirt sie abermals, wobei man nun das zwischen 180 und 200° Uebergehende besonders aufsammelt; das bei höherer Temperatur Ueberdestillirende setzt eine beträchtliche Menge der gelben Krystalle ab.

Um die letzteren zu reinigen, vereinigt man die nach einander ausgeschiedenen Krystalle, prefst sie zwischen Fliefspapier bis sie an dieses Nichts mehr abgeben, und löst sie dann in einer Mischung von Alkohol und Aether bis zur Sättigung derselben. Bei dem freiwilligen Verdunsten der filtrirten Lösung in einem flachen Krystallisationsgefäfse unter einer Glasglocke bilden sich sehr deutliche Krystalle; zur Ab-

sorption der Dämpfe und Beschleunigung der Verdunstung bringt man zweckmäfsig unter die Glocke ein ganz concentrirte Schwefelsäure enthaltendes Gefäfs. Man mufs aufserdem möglichst die Einwirkung des Lichtes vermeiden, da sonst die Krystalle sich braun färben würden. Man erhält auf diese Art schief-rhombische Krystalle von beträchtlicher Gröfse und sehr scharfer Ausbildung, die an der Luft etwas opalisirend werden.

Bei gelindem Erwärmen schmelzen diese Krystalle bei etwa 30° zu einer geschmolzenem Schwefel ähnlich aussehenden Flüssigkeit. Bei langsamem Erkalten erstarrt diese Flüssigkeit zu schönen rhombischen Prismen, die man sehr deutlich ausgebildet erhalten kann, indem man die noch flüssige Masse abgiefst; man erhält so eine prächtige, der des Wismuths vergleichbare Krystallisation.

Dieses Product siedet ganz regelmäfsig bei 228°. Sein spec. Gewicht ist bei 22° = 2,872. Die Krystalle lösen sich in Wasser, namentlich in warmem; sie lösen sich in beträchtlicher Menge in Alkohol, Holzgeist, Aceton und Aether. Eine alkoholische Lösung dieser Krystalle wird durch schwefelsaures, salpetersaures, essigsaures u. s. w. Silberoxyd zersetzt, unter Bildung von Jodsilber und von Salzen der genannten Säuren mit Stannmethyloxyd. Durch Ammoniak werden die Krystalle zersetzt unter Ausscheidung eines weifsen amorphen, aus Stannmethyloxyd bestehenden Niederschlages, welcher in einem Ueberschusse des Fällungsmittels unlöslich ist und die gröfste Aehnlichkeit mit dem Stannäthyloxyd hat.

Die Zusammensetzung der Krystalle ergab sich entsprechend der Formel $Sn(C_2H_3)J$:

	Berechnet			Gefunden		
Kohlenstoff	5,88	5,91		C_2	12	5,97
Wasserstoff	1,56	1,58		H_3	3	1,49
Zinn	—	—		Sn	59	29,35
Jod	63,22	63,14	62,96	J	127	63,19
					201	100,00.

Das krystallisirbare Product der Einwirkung von Zinn auf Jodmethyl correspondirt also, wie sich erwarten liefs, dem Jod-Stannäthyl; ich werde diese homologe Verbindung als *Jod-Stannmethyl* bezeichnen. Um die Formel des letzteren zu controliren und sein Aequivalentgewicht festzustellen, versuchte ich seine Dampfdichte für eine um 70 bis 75° über seinem Siedepunkte liegende Temperatur zu bestimmen, aber es tritt hier bereits eine Zersetzung ein, so dafs sichere Zahlen nicht zu erhalten waren. Da indefs das Chlor-Stannmethyl bei Temperaturen, die um eben so viel über seinem Siedepunkt liegen, keine Zersetzung erleidet, so konnte ich mich durch die Bestimmung seiner Dampfdichte überzeugen, dafs bei den Stannmethyl-Verbindungen zwischen den Formeln und den Dampfdichten dieselben Beziehungen stattfinden, wie bei den Stannäthyl-Verbindungen.

Das zwischen 180 und 200° siedende Product wurde wiederholt rectificirt bis es sich nicht mehr trübte und nicht mehr Krystalle von rothem Jodzinn ausschied. Ich erhielt zuletzt eine farblose dünnflüssige, stechend und an Senföl erinnernd, doch dem Jod-Sesquistannäthyl an Heftigkeit nachstehend riechende Flüssigkeit. Diese bleibt in einer Kältemischung aus Eis und Kochsalz flüssig, erstarrt aber in einem aus fester Kohlensäure und Aether bereiteten Bade sofort. Ihr spec. Gewicht ist 2,155 bei 18°. Sie kocht zwischen 188 und 190°. Sie ist wenig löslich in Wasser, aber nach allen Verhältnissen mischbar mit Alkohol und Aether. Durch Kali wird sie unter Bildung von Jodkalium und eines correspondirenden Oxyds, das sich in dem überschüssigen Alkali auflöst, zersetzt, und wenn man diese Flüssigkeit destillirt, so geht dieses Oxyd mit den Wasserdämpfen über und verdichtet sich in der abgekühlten Vorlage als ein farbloses, stark riechendes, bei dem Erkalten zu schönen Prismen er-

starrendes Oel. — Die flüssige Jodverbindung ergab eine der Formel $Sn_2(C_2H_5)_3J$ entsprechende Zusammensetzung :

	Gefunden					Berechnet		
Kohlenstoff		12,07	12,25	12,44		C_6	36	12,41
Wasserstoff		3,18	3,14	3,18		H_9	9	3,11
Zinn		—	—	—		Sn_2	118	40,69
Jod	43,76	43,96	43,84	43,70	43,88	J	127	43,79
							290	100,00.

Nach Zusammensetzung und Eigenschaften entspricht also dieses Product auf das Vollständigste dem Jod-Sesquistannäthyl. Ich habe auch noch seine Dampfdichte bestimmt; für 260° fand ich diese = 10,325, während sie sich für die Formel $Sn_2(C_2H_5)J$ und eine Condensation auf 4 Volume zu 10,017 berechnet. Die Differenz zwischen der gefundenen und der berechneten Zahl beruht ohne Zweifel darauf, dafs der Dampf der Substanz sich bei der angegebenen Temperatur bereits etwas zu zersetzen anfängt; doch kann wohl kein Zweifel darüber sein, dafs bei dieser Verbindung dieselbe Beziehung zwischen Formel und Dampfdichte besteht, wie bei dem Jod-Sesquistannäthyl.

Wenn man eine 5 Th. Zinn auf 1 Th. Natrium enthaltende Legirung mit Jodmethyl versetzt, so dafs ein dünner Brei entsteht, so tritt kaum eine Temperaturerhöhung ein. Schmilzt man diefs Gemenge in Glasröhren ein und erhitzt diese gegen 130°, so findet vollständige Einwirkung statt. Behandelt man den Inhalt der Röhren mit wasserfreiem Aether und dampft die ätherische Lösung in einer Atmosphäre von Kohlensäuregas im Wasserbade ein, so erhält man eine ölige schwere, etwas nach Schimmel riechende Flüssigkeit, welche Silbersalze sofort unter Ausfällung von fein zertheiltem Metall in Form eines schwarzen Pulvers reducirt. Diese in Wasser unlösliche aber in Alkohol und in Aether leicht lösliche Flüs-

sigkeit wird bei dem Erhitzen theilweise zersetzt. Ihre Zusammensetzung ergab sich annähernd entsprechend der Formel $Sn(C_2H_3)$:

	Gefunden		Berechnet		
Kohlenstoff	17,84	18,13	C_2	12	16,21
Wasserstoff	4,12	4,26	H_3	3	4,05
Zinn	—	—	Sn	59	79,74
				74	100,00.

Der Ueberschufs an Kohlenstoff und Wasserstoff, welchen die Analysen ergaben, schien die Beimischung noch einer anderen Substanz anzudeuten. Ich habe diese Substanz noch einmal nach gröfserem Mafsstabe dargestellt, und die bei der Destillation zuerst übergehenden, gegen 140 bis 145° siedenden Portionen besonders aufgesammelt. Die so erhaltene Flüssigkeit, deren ätherartiger Geruch von dem der später überdestillirenden wesentlich verschieden war, ergab eine durch die Formel $Sn(C_2H_3)_2$ ausdrückbare Zusammensetzung :

	Gefunden		Berechnet		
Kohlenstoff	26,21	26,32	C_4	24	26,96
Wasserstoff	6,56	6,68	H_6	6	6,74
Zinn	—	—	Sn	59	66,30
				89	100,00,

wonach sie als *Distannmethyl* zu bezeichnen ist. Behandelt man dieselbe mit Jod, so bildet sich Jodmethyl und ein flüchtiges, starkreizend riechendes Oel, das mit Jod-Sesquistannmethyl identisch ist.

Bei der Einwirkung von Jod-Sesquistannmethyl auf Zinkäthyl wird Wärme frei, Jodzink bildet sich und eine gegen 150° siedende ätherartige Flüssigkeit, welche 31,2 pC. Kohlenstoff und 7,4 Wasserstoff ergab, somit der Formel $Sn_2(C_2H_3)_3(C_4H_5)$ entsprechend zusammengesetzt und als *Trimethylstannäthyl* zu bezeichnen ist. Der Vorgang erklärt sich gemäfs der Gleichung :

$$Sn_2(C_2H_3)_3J + Zn(C_4H_5) = ZnJ + Sn_2(C_2H_3)_3(C_4H_5).$$

Stannmethyl-Verbindungen.

Stannmethyloxyd. — Diese Verbindung wird durch Zersetzung einer Lösung des Jodstannmethyls mittelst überschüssigen Ammoniaks, Abfiltriren des entstehenden Niederschlages und Auswaschen desselben mit etwas Alkohol enthaltendem Wasser, bis die abfliefsende Flüssigkeit nicht mehr mit salpetersaurem Silberoxyd einen Niederschlag giebt, erhalten. Das durch Auspressen zwischen Fliefspapier, dann im leeren Raum oder einem Luftbad getrocknete Präparat ist ein weifses amorphes Pulver, geschmacklos, unlöslich in Wasser, Alhohol, Aether und wässerigen Alkalien. Beim Erhitzen wird es unter Entwickelung eines starken und durchdringenden Geruches, in Folge der Bildung von Sesquistannmethyloxyd, zersetzt. Auch bei der Destillation mit überschüssigem Aetzkali wird das Stannmethyloxyd zersetzt; entsprechend der Zersetzung des homologen Stannäthyloxyds unter denselben Umständen bildet sich im Rückstande bleibendes zinnsaures Kali und Sesquistannmethyloxyd, das sich mit den Wasserdämpfen verflüchtigt und sich in einer abgekühlten Vorlage verdichten läfst; der Vorgang erfolgt entsprechend der Gleichung :

$$3\,Sn(C_2H_3)O + KO = KO, SnO_2 + Sn_2(C_2H_3)_3O.$$

Chlorwasserstoff-, Bromwasserstoff- und Jodwasserstoffsäure lösen das Stannmethyloxyd leicht auf; die Lösungen geben beim Verdunsten deutliche Krystalle. Schwefelsäure, Salpetersäure, Ameisensäure, Essigsäure, Buttersäure u. a. bilden mit diesem Oxyd Verbindungen, die in bemerkenswerther Weise krystallisiren; namentlich das schwefelsaure Salz giebt grofse und sehr schöne Krystalle.

Die Zusammensetzung des Stannmethyloxyds ergab sich entsprechend der Formel $Sn(C_2H_3)O$:

	Gefunden		Berechnet		
Kohlenstoff	14,49	14,67	C_2	12	14,63
Wasserstoff	3,85	3,79	H_3	3	3,65
Zinn	—	—	Sn	59	71,95
Sauerstoff	—	—	O	8	9,77
				82	100,00.

Chlor-Stannmethyl. — Das Stannmethyloxyd löst sich sehr leicht in überschüssiger Salzsäure. Beim Verdunsten giebt die Lösung schöne Prismen, die bei 90° schmelzen. Diese Verbindung, das Chlor-Stannmethyl, siedet zwischen 188 und 190°. Sie ist löslich in Wasser, mehr noch in Alkohol, auch in Aether. Sie bildet sich auch bei der Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf Stannmethyloxyd. Die Zusammensetzung ergab sich entsprechend der Formel $Sn(C_2H_3)Cl$:

	Gefunden		Berechnet		
Kohlenstoff	10,68	10,87	C_2	12,0	10,96
Wasserstoff	2,93	2,85	H_3	3,0	2,74
Zinn	—	—	Sn	59,0	53,90
Chlor	32,08	32,21	Cl	35,5	32,40
				109,5	100,00.

Ich habe diese Formel noch durch die Bestimmung der Dampfdichte bestätigt. Diese fand ich für 265° = 7,731; für die angegebene Formel und eine Condensation auf 2 Volume berechnet dieselbe sich zu 7,572. Die durch den Versuch gegebene Dampfdichte ist im Vergleich zu der berechneten etwas grofs; vielleicht beruht diefs darauf, dafs die Versuchstemperatur eine nicht weit genug über dem Siedepunkt liegende war.

Brom-Stannmethyl erhält man in entsprechender Weise, wie die vorhergehende Verbindung, durch Behandlung des Stannmethyloxyds mit überschüssiger Bromwasserstoffsäure, Concentriren der Flüssigkeit und Krystallisirenlassen. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man es ganz rein. Es

krystallisirt in schönen farblosen Prismen, die mit den Krystallen der Chlorverbindung isomorph sind. Es löst sich ziemlich leicht in Wasser, leichter noch in Alkohol. Es siedet zwischen 208 und 210^0, und destillirt ohne Veränderung. Es ergab die Zusammensetzung $Sn(C_2H_3)Br$.

	Gefunden		Berechnet		
Kohlenstoff	7,71		C_2	12	7,79
Wasserstoff	2,08		H_3	3	1,95
Zinn	—		Sn	59	38,31
Brom	51,73	51,81	Br	80	51,95
				154	100,00.

Schwefelsaures Stannmethyloxyd. — Man bereitet dieses Salz entweder durch Zersetzung einer alkoholischen Lösung von Jod-Stannmethyl mittelst schwefelsauren Silberoxyds oder durch Auflösen des Stannmethyloxyds in wenig überschüssiger verdünnter Schwefelsäure, Verdunstenlassen der Flüssigkeit im leeren Raum oder in einer Glocke über Aetzkalk oder concentrirter Schwefelsäure. Es bilden sich bald prächtige Krystalle, die oft eine beträchtliche Gröfse erreichen. Die so erhaltenen farblosen Prismen werden an der Luft matt. Sie lösen sich leicht in Wasser, namentlich in warmem; in Alkohol sind sie selbst bei der Siedehitze desselben nicht bemerkbar löslich. Bei dem Erhitzen werden sie vollständig zersetzt; hier wie bei der Zersetzung des Oxyds macht sich ein stechender, die Augen stark reizender Dampf bemerklich. Die Zusammensetzung der getrockneten Krystalle entspricht der Formel $Sn(C_2H_3)O, SO_3$:

	Gefunden		Berechnet		
Kohlenstoff	9,78	9,68	C_2	12	9,83
Wasserstoff	2,54	2,48	H_3	3	2,46
Zinn	—		Sn	59	48,36
Sauerstoff	—		O	8	6,57
Schwefelsäure	32,72		SO_3	40	32,78
				122	100,00.

Ameisensaures Stannmethyl. — Stannmethyloxyd löst sich sehr leicht in verdünnter Ameisensäure. Bei dem Verdunsten der Lösung bilden sich schöne Prismen. Vollkommen rein erhält man diese Verbindung durch Auspressen dieser Krystalle zwischen Fliefspapier, Behandeln derselben mit Alkohol und Verdunstenlassen der alkoholischen Lösung bei gewöhnlicher Temperatur; das Salz scheidet sich dann in deutlichen durchsichtigen Prismen ab, die an der Luft opalisirend werden. Beim Erhitzen zersetzt es sich theilweise, aber der gröfste Theil sublimirt unzersetzt zu dünnen Nadeln. Der Formel $Sn(C_2H_3)O, C_2HO_3$ entsprechend wurden 19,80 u. 20,10 pC. Kohlenstoff und 3,27 u. 3,48 Wasserstoff gefunden; es berechnen sich 20,17 pC. Kohlenstoff und 3,36 Wasserstoff.

Essigsaures Stannmethyloxyd erhält man ganz in derselben Weise wie das ameisensaure Salz, welchem es auch in höchstem Grade ähnlich ist; beide Salze verhalten sich in derselben Weise gegen Lösungsmittel und haben gleiche Krystallform. Das essigsaure Salz wird auch bei dem Erhitzen theilweise zersetzt, aber wie das ameisensaure Salz sublimirt es gröfstentheils unzersetzt zu dünnen Nadeln. Nach der Formel $Sn(C_2H_3)O, C_4H_3O_3$ berechnen sich 27,07 pC. Kohlenstoff und 4,51 Wasserstoff; gefunden wurden 26,75 pC. Kohlenstoff und 4,62 Wasserstoff.

Buttersaures Stannmethyloxyd. — Buttersäure bildet mit Stannmethyloxyd eine Verbindung, die mit dem ameisensauren und dem essigsauren Salze die gröfste Aehnlichkeit zeigt. Gefunden wurden darin 37,08 pC. Kohlenstoff und 6,35 Wasserstoff, während sich nach der Formel $Sn(C_2H_3)O, C_8H_7O_3$ 37,27 pC. Kohlenstoff und 6,21 pC. Wasserstoff berechnen.

Die Valeriansäure und die Caprylsäure verbinden sich mit dem Stannmethyloxyd unter Bildung von Salzen, die in Alkohol löslich sind, leicht krystallisiren und Krystallformen

zeigen, die mit denen der beiden vorhergehenden Salze übereinstimmen.

Sesquistannmethyl-Verbindungen.

Sesquistannmethyloxyd. — Jod-Sesquistannmethyl wird durch Kalilösung unter Bildung eines ihm entsprechenden, im überschüssigen Alkali sich lösenden Oxyds und von Jodkalium zersetzt. Wird das ganze Product dieser Einwirkung der Destillation unterworfen, so geht das Sesquistannmethyloxyd mit den Wasserdämpfen über und verdichtet sich in der kalt gehaltenen Vorlage. Man erhält auf diese Art eine wässerige Flüssigkeit, in welcher sich ein schweres, bei dem Erkalten krystallinisch erstarrendes Oel ausscheidet. Diese krystallinische Masse wird zwischen Fliefspapier ausgeprefst, und dann nochmals destillirt. So gereinigt bildet das Sesquistannmethyloxydhydrat farblose durchsichtige Prismen, die sich unzersetzt verflüchtigen lassen. Es löst sich in geringer Menge in Wasser, in gröfserer in Alkohol; die Lösungen reagiren stark alkalisch und neutralisiren die stärksten Säuren; bei langsamem Verdunsten setzt die alkoholische Lösung grofse Krystalle ab. Wird das krystallisirte Oxydhydrat während einiger Zeit bei einer seinem Siedepunkte nahen Temperatur erhalten, so spaltet es sich zu wasserfreiem Oxyd und Wasser.

Die Salze des Sesquistannmethyloxyds sind fast alle löslich, leicht krystallisirend, ohne Zersetzung verflüchtigbar und von stechendem, an den der Jodverbindung erinnerndem Geruch; sie sind mit den von dem Sesquistannäthyloxyd gebildeten isomorph.

Das *Chlor-* und das *Brom-Sesquistannmethyl* zeigen die gröfste Aehnlichkeit mit den entsprechenden Sesquistannäthyl-Verbindungen.

Schwefelsaures Sesquistannmethyloxyd. — Diese Verbindung erhält man entweder aus Jod-Sesquistannmethyl und schwefelsaurem Silberoxyd durch Zersetzung beider nach doppelter Wahlverwandtschaft, oder durch Neutralisiren der Schwefelsäure mit Sesquistannmethyloxyd. Die Lösung giebt bei freiwilligem Verdunsten kleine farblose stark-glänzende Prismen. Der Geruch, welchen dieses Salz namentlich bei dem Erhitzen zeigt, erinnert schwach an den der Jodverbindung. Es löst sich leicht in Alkohol und in Wasser. Seine Zusammensetzung ergab sich entsprechend der Formel $Sn_2(C_2H_3)_3O, SO_3$:

	Gefunden		Berechnet		
Kohlenstoff	16,88	16,96	C_6	36	17,06
Wasserstoff	4,37	4,31	H_9	9	4,26
Zinn	—	—	Sn_2	118	55,92
Sauerstoff	—	—	O	8	3,81
Schwefelsäure	18,67	18,72	SO_3	40	18,95
				211	100,00.

Ameisensaures Sesquistannmethyloxyd. — Eine etwas concentrirte wässerige Lösung von Ameisensäure bringt in einer gesättigten Lösung von Sesquistannmethyloxyd einen flockigen Niederschlag hervor, welcher sich beim Erwärmen wieder auflöst; die Wiederauflösung wird durch Zusatz von Alkohol zu der Flüssigkeit befördert. Bei freiwilligem Verdunsten der Lösung bilden sich prächtige prismatische Krystalle, die mit denen des ameisensauren Sesquistannäthyloxyds isomorph sind. Diese Krystalle schmelzen bei gelindem Erwärmen und sublimiren bei höherer Temperatur vollständig zu dünnen Prismen. Sie lösen sich leicht in Alkohol und in Aether. Sie ergaben 22,85 u. 22,71 pC. Kohlenstoff und 4,86 u. 4,92 Wasserstoff, während sich nach der Formel $Sn_2(C_2H_3)_3O, C_2HO_3$ 23,07 pC. Kohlenstoff und 4,81 Wasserstoff berechnen.

Essigsaures Sesquistannmethyloxyd wird in derselben Weise wie die vorhergehende Verbindung dargestellt und zeigt dieselben äufseren Eigenschaften. Es ist leicht löslich in Alkohol und in Aether, weniger löslich in Wasser; es destillirt vollständig, ohne die geringste Zersetzung zu erleiden, und verdichtet sich an den kalten Wänden des Retortenhalses in der Form von glänzenden feinen Nadeln. Es ergab 26,75 pC. Kohlenstoff und 5,54 Wasserstoff; nach der Formel $Sn_2(C_2H_3)_3O$, $C_4H_3O_3$ berechnen sich 27,02 pC. Kohlenstoff und 5,40 Wasserstoff.

Buttersäure, Valeriansäure, Capronsäure und Caprylsäure verhalten sich gegen Sesquistannmethyloxyd ganz in derselben Weise, wie Ameisensäure und Essigsäure, und bilden Salze, die mit den eben besprochenen die gröfste Aehnlichkeit zeigen. Die Analogien treten hier so bestimmt hervor, dafs die Ausführung von Analysen der Salze der letztgenannten Säuren mir nicht nöthig erschien.

Aus den bezüglich der Stannäthyl- und der Stannmethylverbindungen hier dargelegten Thatsachen geht hervor, dafs das Zinn mit dem Aethyl und mit dem Methyl drei bestimmte Verbindungen eingeht, welche sich in folgender Weise formuliren lassen:

SnAe	SnMe
Sn_2Ae_3	Sn_2Me_3
$SnAe_2$	$SnMe_2$

und die den Oxyden des Zinns: SnO, Sn_2O_3, SnO_2 correspondiren. Die beiden ersten Glieder dieser Reihen können Sauerstoff, Chlor oder Jod aufnehmen, um Verbindungen zu bilden, die denen des Zinns selbst ganz vergleichbar sind, und fähig, wiederum aus diesen Verbindungen unversehrt ausgeschieden zu werden, verhalten sie sich, so lange ihr

Molecular-Gleichgewicht nicht gestört wird, wie chemisch-einfache Körper. Was das letzte Glied in jeder der beiden Reihen, das Distannäthyl oder das Distannmethyl betrifft, so kann es sich weder mit Sauerstoff noch mit Chlor oder den dem letzteren analogen Elementen vereinigen, was leicht zu begreifen ist, wenn man erwägt, dafs dieses Glied das Sättigungsverhältnifs, nach welchem das Zinn überhaupt noch Verbindungen eingehen kann, repräsentirt. Unterwirft man das Distannäthyl z. B. der Einwirkung der eben genannten Körper, so verliert es Aethyl in der Form von Oxyd oder Chlorür und wird zu einer Stannäthyl- oder Sesquistannäthyl-Verbindung, zu der Verbindung eines Radicals, dessen Zusammensetzung noch nicht dem Sättigungsverhältnifs entspricht und welches somit mit Chlor, Brom u. s. w. noch weitere Verbindungen eingehen kann.

Betrachten wir nun die bezüglich der Dampfdichte der verschiedenen Verbindungen gefundenen Resultate, so sehen wir, dafs, während die der Chlor-, Brom- oder Jodverbindung des Stannäthyls hier beigelegten Formeln einer Condensation auf 2 Volume im Dampfzustande entsprechen, die die Zusammensetzung der Chlor-, Brom- oder Jodverbindung des Sesquistannäthyls ausdrückenden Formeln einer Condensation auf 4 Volume entsprechen. Die Formel des Distannäthyls $SnAe_2$ entspricht gleichfalls einer Condensation des Dampfes auf 2 Volume, ebenso wie die des Zinnchlorids $SnCl_2$, mit welcher Verbindung die erstere den vollkommensten Parallelismus darbietet. Beachtet man nun, dafs das Molecul aller flüchtigen Substanzen, deren Aequivalentgewicht sich durch die der Chemie zu Gebote stehenden Verbindungen mit Sicherheit bestimmen läfst, immer 4 Volume Dampf repräsentirt, so erscheint es angemessen, die Formeln aller Stannäthyl-Verbindungen zu verdoppeln. Man hätte dann die Formeln zu schreiben :

Sn_2Ae_4	= 4 Vol. Dampf,	Distannäthyl o. besser Tetrastannäthyl
Sn_2Ae_3Cl	„ „ „ „	Chlor-Sesquistannäthyl
$Sn_2Ae_2Cl_2$	„ „ „ „	Chlor-Stannäthyl
. . . .		
Sn_2Cl_4	„ „ „ „	Zinnchlorid *).

Um diese interessante Reihe, welche mit dem Distannäthyl beginnt, zu vervollständigen, wäre noch die Verbindung Sn_2AeCl_3 (4 Vol. Dampf entsprechend) zu entdecken.

Die Zusammenreihung, welche wir hier bezüglich der Bildung dieser verschiedenen Producte formuliren, ist nicht blofs eine Vorstellung; das Verhalten des Jods gegen das Distannäthyl zeigt diefs auf das Deutlichste. Ist nämlich das Distannäthyl im Verhältnisse zum Jod in Ueberschufs vorhanden, vermeidet man eine allzugrofse Temperaturerhöhung, so wird 1 Aeq. Aethyl in der Form von Jodäthyl eliminirt, während zugleich das so durchdringend riechende Oel auftritt, welches hier als Jod-Sesquistannäthyl bezeichnet wurde; nimmt man die Menge des Jods doppelt so grofs und unterstützt die Einwirkung durch Erwärmen statt sie durch Abkühlen mittelst kalten Wassers zu mäfsigen, so tritt noch ein zweites Aeq. Aethyl als Jodäthyl aus und es bildet sich das in schönen farblosen Prismen krystallisirende Jod-Stannäthyl. Läfst man endlich einen Ueberschufs von Jod einwirken, so geht alles Aethyl in Jodäthyl über und man erhält zuletzt rothes Jodzinn. Dieses Resultat ergiebt sich, wenn man in verschlossenen Gefäfsen einen Ueberschufs von Jod mit Distannäthyl oder mit Jod-Sesquistannäthyl oder mit Jod-

*) Eine ähnliche Reihe ist :

Sn_2Ae_4	= 4 Vol. Dampf;	Tetrastannäthyl
Sn_2Ae_3Me	„ „ „ „	Methyltristannäthyl
$Sn_2Ae_2Me_2$	„ „ „ „	Dimethyldistannäthyl
Sn_2AeMe_3	„ „ „ „	Trimethylstannäthyl
Sn_2Me_4	„ „ „ „	Tetrastannmethyl.

Stannäthyl erhitzt. Von dem Distannäthyl kommt man auf diese Art zu dem Zinnjodid durch einfache Substitutionsvorgänge.

An den Aethyl- und Methylverbindungen des Zinns bewährt sich somit auf das Vollständigste die im Beginn dieser Abhandlung dargelegte Betrachtungsweise, dafs nämlich die sogenannten Radicale Verbindungen sind, bei welchen das Sättigungsverhältnifs noch nicht erreicht ist. Ist dieses Grenzverhältnifs bei einer Verbindung erreicht, so zeigt dieselbe kein Vermögen mehr, Verbindungen einzugehen. Damit also ein Körper sich als Radical verhalten könne, mufs er den beiden Bedingungen genügen, einmal in seiner Zusammensetzung noch nicht dem Sättigungsverhältnifs zu entsprechen, und dann eine solche Beständigkeit zu besitzen, dafs das Gleichgewicht der Gruppirung der Atome in ihm weder aufgehoben wird durch die Verwandtschaft der mit ihm in Berührung gebrachten Substanzen zu den in ihm enthaltenen elementaren Atomen, noch durch die Einwirkung der Kräfte, welche man wirken läfst, um ihn aus den von ihm gebildeten Verbindungen wieder auszuscheiden.

Ueber Blatt-Aluminium;

von *E. v. Bibra.*

Zur Notiz über Blatt-Aluminium in diesen Annalen CXIII, 249 erlaube ich mir Folgendes hinzuzufügen.

Ich habe bereits vor zwei Jahren hier in Nürnberg Blatt-Aluminium schlagen lassen, und dasselbe nebst Aluminiumdraht, welcher ebenfalls hier gezogen wurde, jenesmal Hrn. Prof. v. Liebig eingeschickt. Das Blatt-Aluminium liefs sich nahebei zu der Dünne bringen wie Blatt-Silber, hatte viel Glanz und schien in der That für technische Verwendung an-

wendbar, besonders da die Darstellung desselben den Gold- und Metallschlägern wenig Schwierigkeit bot. Bereits aber schon nach einigen Monaten begann dasselbe an einigen Stellen zu oxydiren. Es wurde dasselbe, mehrfach in Papier eingeschlagen, in einem stets geschlossenen Behälter aufbewahrt und zeigt sich jetzt zwar nicht vollkommen oxydirt und zum Theile noch den ursprünglichen Glanz bewahrend, an anderen Stellen aber dergestalt mit einer Thonerdeschicht bedeckt, dafs an eine vortheilhafte technische Verwendung kaum zu glauben ist.

Der Draht wurde unter der Leitung eines sehr geschickten Technikers mit möglichster Sorgfalt gezogen, hat seinen ursprünglichen, dem Silber fast ganz gleichen Glanz vollständig bewahrt, ist aber so brüchig, dafs er ohne ganz besondere Vorsicht, öfteres Erwärmen und dergleichen, kaum zu einem einfachen Oehr gebogen werden kann, ohne zu brechen.

Ganz dünnes Blech hingegen zeigte sich brauchbar, und Gewichte von 0,001 bis 0,002 Grm., welche ich ebenfalls vor zwei Jahren aus solchem Bleche darstellen liefs, und welche seitdem häufig im Gebrauche waren, sind noch heute vollständig wohl erhalten.

Nürnberg, 24. Februar 1860.

Ueber das spec. Gewicht des Schwefeldampfs bei hohen Temperaturen;
nach *A. Bineau* *)

Bineau hat die Resultate von Versuchen veröffentlicht, welche er bereits vor länger als 10 Jahren über das spec.

*) Compt. rend. XLIX, 799.

Gewicht des Schwefeldampfs bei hohen Temperaturen ausgeführt hat. Seine Methode war im Wesentlichen die von Mitscherlich angewendete*); auf das Gewicht des Dampfes, welcher bei einer durch Luftthermometer angegebenen Temperatur und dem Barometerstand eine Glasröhre von bekanntem Rauminhalt füllte, wurde aus dem Gewicht des nach dem Erkalten der zugeschmolzenen Röhre in ihr oder in der Spitze derselben Condensirten geschlossen. Die Glasröhren wurden in Cylindern von Eisenblech, aus welchen sie nur mit der Spitze herausragten und in welchen sie von Sand, zerkleinerten Coaks oder Eisenfeile umgeben oder auch (für höhere Temperaturen) mit einem Thonbeschlag versehen waren, erhitzt. Das spec. Gew. des Schwefeldampfs wurde gefunden :

bei	714°	727°	731°	743°	im Mittel
=	2,8	2,7	2,6	2,8	= 2,7

bei	834°	851°	963°	1082°	1162°	im Mittel
=	2,4	2,6	2,4	2,1	2,3	= 2,36.

Unter Zuziehung der von Dumas und von Mitscherlich erhaltenen Resultate giebt Bineau als die den folgenden Temperaturen entsprechenden spec. Gewichte des Schwefeldampfs :

bei	450-500°	600°	700°	800-1000°
Sp. G.	6,9-6,6	5	2,8	2,2.

Das letzte Resultat stimmt mit dem von Deville und Troost gefundenen **) überein.

Das spec. Gewicht des Quecksilberdampfs fand Bineau bei 882° = 6,7, das des Joddampfs bei 684° = 8,65.

*) Vgl. diese Annalen XII, 151.

**) Diese Annalen CXIII, 42.

Ausgegeben den 1. Juni 1860.

Druck von Wilhelm Keller in Giefsen.